

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Francisco de Assis Santos

**Estudo de Propriedades Ópticas de Moléculas de
Chalconas**

São Cristóvão/SE - Brasil

Julho de 2015

Estudo de Propriedades Ópticas de Moléculas de Chalconas

Francisco de Assis Santos

Dissertação apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. José Joatan Rodrigues Júnior

São Cristóvão/SE - Brasil

Julho de 2015

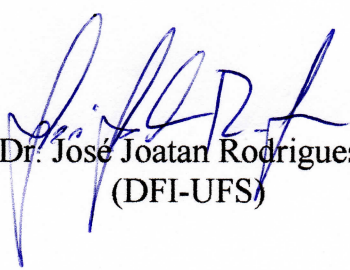
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Núcleo de Pós-Graduação em Física

*Estudo de propriedades ópticas de moléculas de
chalconas*


por

Francisco de Assis Santos

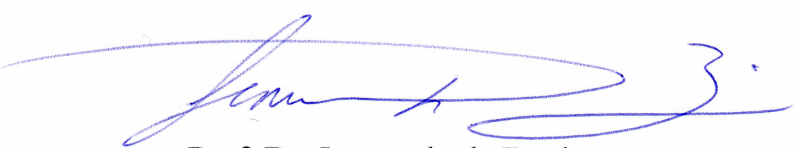
Dissertação de mestrado **APROVADA** em sessão pública no dia vinte e oito de julho do ano dois mil e quinze perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:



Prof. Dr. José Joatan Rodrigues Júnior
(DFI-UFS)



Prof. Dr. Márcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar
(DFI-UFS)



Prof. Dr. Leonardo de Boni
(IFSC-USP)

*Dedico este trabalho a minha família
por todo carinho e compreensão.*

Agradecimentos

Primeiramente, a Deus por toda a minha vida.

Gostaria de agradecer ao meu orientador, Prof. Dr. José Joatan Rodrigues Júnior, pela orientação e ensinamentos desde os tempos de iniciação científica.

Ao Luis Abegão, pela ajuda no laboratório, ensinamentos experimentais e as várias discussões sobre os problemas físicos.

Ao Grupo de Fotônica do Instituto de Física de São Carlos por disponibilizar a estrutura experimental para a realização deste trabalho.

Aos Profs. Eliana M. Sussuchi (DQI/UFS) e Frederico G. C. Cunha (DFI/UFS) pela disponibilização do espectrofotômetro para a realização das medidas de absorção óptica.

Aos Profs. André B.S. Barreiros e Marizete L. Barreiros (DQI/UFS) pelo fornecimento das chalconas e pelas discussões sobre as moléculas.

Aos professores do Grupo de Óptica não Linear da UFS, pelas dicas e sugestões a respeito do trabalho.

Ao Antônio Carlos pela ajuda no laboratório.

A minha família pelo apoio incondicional, carinho e paciência que sempre me ofereceram.

Aos colegas do mestrado, Adolfo, Anselmo, Ariana, Eduardo, Elenilda, Erilaine, Fernando, Helena, Ivani, Jaedson, Jorge, Paulo e Thiago, pelas discussões e momentos de descontração.

Aos amigos da graduação, Gilmar, Timóteo e Yasmim.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a minha formação.

A CAPES pelo suporte financeiro, sem o qual este trabalho não poderia ter sido realizado.

*“O que sabemos é uma gota,
o que ignoramos é um oceano”.*
Issac Newton

Resumo

Neste trabalho, estudamos as propriedades ópticas de moléculas de chalconas em solução, usando o metanol como solvente. Para a caracterização das propriedades ópticas lineares foram determinados os espectros de absorção. Na caracterização das propriedades ópticas não lineares foram utilizadas as técnicas de espalhamento hiper-Rayleigh e de varredura-Z. Utilizando a técnica de espalhamento hiper-Rayleigh foram determinadas as primeiras hiperpolarizabilidades das moléculas estudadas. Com a técnica de varredura-Z conseguimos obter os espectros de absorção de dois fótons em vários comprimentos de onda no intervalo dos 480 aos 790 nm. A partir dos espectros de absorção de dois fótons foi possível determinar o coeficiente da absorção de dois fótons e sua respectiva seção de choque. Os resultados ajudam a compreender os efeitos de substituintes, adicionados à estrutura básica das chalconas, tanto nas propriedades ópticas lineares quanto não lineares.

Palavras-chave: Chalconas, espalhamento hiper-Rayleigh, varredura-Z, primeira hiperpolarizabilidade, absorção de dois fótons.

Abstract

This work reports on the optical properties of chalcones molecules in solution, using methanol as solvent. For the characterization of the linear optical properties, were obtained absorbance spectra. While for the characterization of the nonlinear optical properties, it has been used techniques hyper-Rayleigh scattering and Z-scan. Using hyper-Rayleigh scattering technique, were determined the first hyperpolarizabilities of the molecules studied. With the Z-scan technique, we could obtain the two-photon absorption spectra at several wavelengths in the range of 480 to 790 nm. From the two-photon absorption spectra were possible to determine the coefficients of two-photon absorption and their respective cross section. The results help to understand the effects of substituents added to the basic structure of chalcones in both linear optical properties as nonlinear.

Keywords: Chalcones, hyper-Rayleigh scattering, Z-scan, first hyperpolarizability, two-photon absorption.

Lista de ilustrações

Figura 2.1 – Elétron ligado ao núcleo por uma força restauradora k	17
Figura 2.2 – Função da energia potencial para um meio não centrossimétrico. A linha pontilhada representa o potencial harmônico e a linha sólida o potencial não harmônico.	18
Figura 2.3 – Função da energia potencial para um meio centrossimétrico. A linha pontilhada representa o potencial harmônico e a linha sólida o potencial não harmônico.	23
Figura 2.4 – Representação dos efeitos de autoação. a) efeito de autofocalização, b) efeito de autodesfocalização	29
Figura 2.5 – Diagrama de níveis de energia para o processo de A2F. As linhas sólidas representam os níveis reais, enquanto que a pontilhada representa o nível virtual. E $\hbar\omega$ é a energia do fóton incidente.	30
Figura 2.6 – Representação típica de uma estrutura conjugada.	33
Figura 2.7 – Representação típica de uma molécula orgânica com um grupo doador (D) e um grupo aceitador (A).	34
Figura 3.1 – Estrutura básica das chalconas	35
Figura 3.2 – Estrutura molecular das chalconas utilizadas neste trabalho: a) C-1, b) C-2, c) C-3.	36
Figura 3.3 – Espectro de absorção das chalconas estudadas neste trabalho.	37
Figura 4.1 – Esquema do aparato experimental da técnica de espalhamento hiper-Rayleigh.	42
Figura 4.2 – Arranjo experimental utilizado na técnica de varredura-Z. DF: divisor de feixe; D1,D2: detectores, L: lente convergente e F: fenda com abertura circular.	43
Figura 4.3 – Efeito de lente induzida devido ao índice de refração não linear positivo ($n_2 > 0$) da amostra para as posições, a) distante do foco, b) próxima do foco, c) no foco, d) depois do foco.	44
Figura 4.4 – Curva de varredura-Z característica da refração não linear.	45
Figura 4.5 – Curvas de varredura-Z devido a não linearidades absorcivas. A curva pontilhada é referente a saturação da absorção, enquanto que linha sólida é relativa a absorção multifotônica e absorção saturada reversa.	49
Figura 4.6 – Aparato experimental da varredura-Z utilizado para medir a absorção de dois fótons.	51
Figura 5.1 – Sinal de HRS das chalconas e da pNA em função das intensidade incidente. As linhas sólidas representam o ajuste teórico.	52
Figura 5.2 – Gráfico dos coeficientes quadráticos em função da densidade molecular para as chalconas e a pNA. As linhas sólidas representam os ajustes lineares nos pontos experimentais.	53

Figura 5.3 – Curvas de varredura-Z para alguns comprimentos de onda de excitação na chalcona C-1.	55
Figura 5.4 – Valores das seções de choque da A2F degenerada em função do comprimento de onda para as chalconas. A linha continua é apenas um guia para os olhos.	55
Figura 5.5 – Espectros da seção de choque da A2F da chalcona C-1 e C-2. A linha sólida corresponde ao ajuste do SOS.	57
Figura A.1 – Representação de uma molécula com o eixo de anisotropia no sistema de coordenadas molecular e no do laboratório.	63

Lista de tabelas

Tabela 2.1 – Tabela com os efeitos não lineares de terceira ordem e suas respectivas combinações de frequências	26
Tabela 2.2 – Valores típicos do índice de refração não linear referentes aos mecanismos físicos	27
Tabela 3.1 – Comprimento de onda dos máximos de absorção das chalconas utilizadas neste trabalho.	38
Tabela 5.1 – Resultado da primeira hiperpolarizabilidade das chalconas.	53
Tabela 5.2 – Momentos de dipolo da chalcona C-1 e C-2. Todos os valores estão em Debyes (D).	57

Sumário

1	Introdução	13
2	Óptica não Linear	15
2.1	Polarização	15
2.2	Susceptibilidade não linear	16
2.2.1	Introdução	16
2.2.2	Meio não centrossimétrico	17
2.2.3	Meio centrossimétrico	23
2.3	Efeitos não Lineares de Terceira Ordem	27
2.3.1	Refração não linear	27
2.3.1.1	Efeitos eletrônicos	27
2.3.1.2	Autofocalização e autodesfocalização	28
2.3.2	Absorção não linear	29
2.3.2.1	Absorção de dois fótons (A2F)	30
2.3.2.2	Modelo da soma sobre estados	32
2.4	Não linearidades ópticas em materiais orgânicos	33
3	Materiais e Caracterização Óptica Linear	35
3.1	Chalconas	35
3.2	Absorção óptica	36
4	Caracterização óptica não linear	39
4.1	Espalhamento hiper-Rayleigh (HRS)	39
4.1.1	Introdução	39
4.1.2	A técnica de medida do HRS	39
4.1.3	Aparato Experimental utilizado na determinação da primeira hiperpolarizabilidade das chalconas	41
4.2	Varredura-Z	42
4.2.1	Introdução	42
4.2.2	Aparato experimental da técnica de varredura-Z	43
4.2.3	Fundamentação teórica da varredura-Z	45
4.2.3.1	Refração não linear	45
4.2.4	Absorção não linear	48
4.2.4.1	Absorção de dois fótons	49
4.2.5	Aparato de varredura-Z utilizado no experimento com as chalconas	50
5	Resultados	52
5.1	Primeira hiperpolarizabilidade	52
5.2	Absorção de dois fótons	54
5.2.1	Introdução	54

5.2.2	Análise das seções de choque da A2F utilizando o modelo do SOS . . .	56
6	Conclusões	58
	Referências	59
	APÊNDICE A Dedução das equações do HRS	63

1 Introdução

A óptica é a área da física que estuda a propagação e a interação da luz com a matéria. Até meados do século XX, os experimentos de óptica utilizavam fontes de luz no qual a amplitude do campo elétrico era muito menor que o campo elétrico atômico. Dessa forma a resposta do material variava linearmente com o campo aplicado. Um marco importante na história da óptica ocorreu em 1960, quando Maiman inventou o laser [1]. Isso contribuiu bastante para o desenvolvimento da ciência e para as inovações tecnológicas. Cerca de um ano após a descoberta do laser, Franken *et al* [2], realizaram um experimento no qual utilizaram um laser de Rubi emitindo em 694,2 nm para excitar um cristal de quartzo. Eles observaram que a radiação emergente era constituída de duas frequências, uma igual a do feixe incidente e a outra com o dobro da sua frequência. Este efeito foi chamado de geração de segundo harmônico (GSH), e é considerado como o nascimento de uma sub-área da óptica, a óptica não linear (ONL).

A ONL estuda os efeitos da interação da luz com a matéria, quando esta responde de forma não linear a intensidade do campo eletromagnético aplicado. Essa linha de pesquisa despertou o interesse de muitos pesquisadores, tornando a óptica uma das áreas mais ativas da física. O desenvolvimento de novos lasers emitindo em vários comprimentos de onda e a implementação de novas técnicas experimentais proporcionou a descoberta de novos efeitos não lineares, como: geração de soma de frequência, geração de diferença de frequência, retificação óptica, absorção de dois fótons (A2F) e geração de terceiro harmônico [3]. No entanto a ONL não ficou restrita apenas a pesquisa científica e passou a ser utilizada em aplicações tecnológicas. As primeiras aplicações tecnológicas utilizaram cristais de dihidrogênio fosfato de potássio (KDP) e dihidrogênio fosfato de amônia (ADP) como conversores de frequência em dispositivos eletro-ópticos e elasto-ópticos. No entanto a necessidade por dispositivos mais eficientes resultou numa intensa busca científica por materiais com melhores propriedades ópticas [4,5].

Nas últimas três décadas, os materiais orgânicos tem sido alvo de intensa investigação em ONL, devido a sua grande potencialidade em aplicações científicas e tecnológicas. Os grandes atrativos desses materiais são as elevadas respostas não ressonantes e a flexibilidade em alterar a estrutura afim de otimizar a propriedade desejada. Um exemplo particular são moléculas que exibem elevada absorção de dois fótons que podem ser aplicados em conversão de frequências, microscopia multifotônica e limitadores ópticos. Nesses materiais, geralmente as respostas ópticas são engrandecidas com o aumento da mobilidade dos elétrons π . Isso motivou pesquisadores de várias áreas como física, química e engenharia a tentarem desenvolver novos materiais com propriedades superiores aos já existentes e que também possam ser sintetizados com certa facilidade. Uma das classes de moléculas bastante estudada é a das chalconas, que apresentam características bastante promissoras, como a facilidade de cristalizar na forma não

centrossimétrica, boa transparência na região do visível e infravermelho próximo, além de grande potencial como limitador óptico [6–8].

Neste trabalho realizamos o estudo das variações das propriedades ópticas lineares e não lineares moléculas orgânicas pertencentes a família chalconas em solução. Especificamente não encontramos trabalhos na literatura relacionado ao estudo de efeitos ópticos não lineares de derivados de chalconas em solução, restringindo-se apenas aos casos de cristais de chalconas e filmes poliméricos [9, 10]. Todos os experimentos fotofísicos foram realizados utilizando o metanol como solvente. Para obtermos a primeira hiperpolarizabilidade molecular e a seção de choque da absorção de dois fótons dessas moléculas utilizamos as técnicas de espalhamento hiper-Rayleigh e varredura-Z, respectivamente. Com a técnica de varredura-Z realizamos várias medidas fora da região de ressonância das moléculas. A partir dessas assinaturas foi possível determinar o espectro da seção de choque da absorção de dois fótons. Os espectros da seção de choque da absorção de dois fótons foram ajustados pelo método da soma sobre estados (*Sum Over States* - *SOS*), pelo qual conseguimos obter os momentos de dipolo das transições eletrônicas.

Esta suma, essa dissertação está dividida da seguinte forma: no capítulo 2 é apresentado o cálculo da resposta não linear para os meios não centrossimétrico e centrossimétrico, utilizando o modelo clássico da interação da luz com a matéria. Também apresentamos a refração não linear, abordando os efeitos de autofocalização e autodesfocalização que são muito úteis para o entendimento da técnica de varredura-Z. Durante este capítulo também abordamos a absorção de dois fótons, a base teórica do método do SOS e a origem dos efeitos ópticos não lineares em materiais orgânicos. No capítulo 3, faremos uma breve descrição das chalconas e apresentamos as moléculas estudadas neste trabalho. Durante este capítulo apresentamos os espectros de absorção óptica, dos quais obtemos informações importantes para o entendimento dos resultados obtidos com as técnicas de caracterização das propriedades ópticas não lineares. No capítulo 4 apresentamos os princípios básicos de funcionamento e o aparato experimental das técnicas de espalhamento hiper-Rayleigh e varredura-Z, utilizadas no decorrer deste trabalho. No capítulo 5, apresentamos os resultados obtidos para a primeira hiperpolarizabilidade molecular e a absorção de dois fótons, bem como os ajustes das seções de choque da absorção de dois fótons utilizando o SOS. No capítulo 5 iremos apresentar as nossas conclusões a cerca dos resultados obtidos.

2 Óptica não Linear

2.1 Polarização

Quando um campo elétrico é aplicado em um material dielétrico, uma separação de cargas será induzida. Essa separação de cargas resulta no surgimento de momentos de dipolo elétrico (μ) [11]. A soma desses momentos de dipolo elétrico por unidade de volume é conhecida como polarização ($P = N\mu$). A polarização também pode ser expressa em função do campo elétrico e da susceptibilidade elétrica. Quando o campo aplicado é de baixa intensidade, suficiente apenas para o surgimento de efeitos lineares, como a refração, a absorção, a reflexão etc, a polarização varia linearmente com o campo aplicado de acordo com a seguinte expressão:

$$P(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E(t) \quad (2.1)$$

onde ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo e $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade elétrica do meio. Quando o campo incidente é de alta intensidade a polarização torna-se melhor descrita por uma expansão em série de potências:

$$P(t) = \epsilon_0 [\chi^{(1)} E(t) + \chi^{(2)} E^2(t) + \chi^{(3)} E^3(t) + \dots] \quad (2.2)$$

ou

$$P(t) = P^{(1)}(t) + P^{(2)}(t) + P^{(3)}(t) + \dots = P^{(1)} + P^{(NL)} \quad (2.3)$$

onde $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são conhecidos como susceptibilidades de segunda e terceira ordem respectivamente. O termo $P^{(NL)}$ corresponde ao fator não linear da polarização.

Para entender a natureza da não linearidade óptica, é preciso partir das equações de Maxwell, que são as leis gerais que governam a interação da luz com a matéria [12]. No Sistema Internacional de Unidades (SI), as equações de Maxwell são dadas por [13]:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (2.4)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.5)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.6)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J} \quad (2.7)$$

onde \mathbf{E} é o campo elétrico, \mathbf{H} é o campo magnético, ρ é a densidade de carga livre, \mathbf{J} é a densidade de corrente, \mathbf{D} é o vetor deslocamento elétrico e \mathbf{B} é a indução magnética. Os vetores \mathbf{D} e \mathbf{B} originam-se da resposta aos campos elétrico e magnético e estão relacionados com eles através das relações constitutivas:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (2.8)$$

e

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mathbf{M} \quad (2.9)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, \mathbf{P} e \mathbf{M} são as polarizações elétrica e magnética induzidas. Para a maioria das situações em ONL, considera-se que o meio dielétrico não possui magnetização macroscópica, é eletricamente neutro e não condutor, ou seja não possui cargas livres e nem densidade de corrente. Sob essas condições e levando em conta a parte não linear da polarização na equação 2.8, temos que a equação de onda tem a seguinte forma:

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}^{NL}}{\partial t^2} \quad (2.10)$$

onde n é o índice de refração e c é a velocidade da luz no vácuo. Como podemos observar, a expressão 2.10 é uma equação diferencial parcial não homogênea, no qual a $\mathbf{P}^{(NL)}$ funciona como uma fonte de novas componentes de frequência do campo eletromagnético.

2.2 Susceptibilidade não linear

2.2.1 Introdução

A resposta da interação entre a radiação eletromagnética com a matéria pode ser obtida por diferentes modelos matemáticos, como por exemplo: o modelo clássico (onde tanto a posição do elétron quanto o campo eletromagnético são tratados como variáveis clássicas), o modelo semiclássico (no qual o átomo é tratado como uma variável quântica, enquanto o campo continua sendo uma variável clássica) e o modelo quântico (onde ambos são considerados variáveis quânticas) [14]. Neste trabalho iremos utilizar o modelo clássico, também conhecido como modelo de Lorentz que descreve o átomo como um oscilador harmônico clássico e que fornece uma boa descrição das propriedades ópticas lineares de vapores atômicos e de sólidos não metálicos [15]. Vamos considerar um sistema composto por um próton e um elétron como o mostrado na figura 2.1. Considerando que a massa do núcleo é muito maior que a massa do

elétron, então podemos considerar que apenas o elétron se movimenta, e temos então um sistema análogo ao massa-mola da mecânica clássica. Além do mais, vamos considerar que o campo aplicado é forte o suficiente para que a força restauradora comporte-se de forma não linear [11].

A aplicação deste modelo para descrever o comportamento não linear apresenta uma inconveniência devido ao fato dele representar o átomo com apenas uma frequência de ressonância (ω_0), enquanto que os resultados quânticos indicam que o átomo possui vários autovalores de energia e consequentemente mais de uma frequência de ressonância [15]. Porém ele é válido para o caso em que a frequência de excitação é menor que a frequência de ressonância do átomo. Devido as questões de simetria, materiais que possuem simetria de inversão não apresentam efeitos de ordem par, e o efeito de mais baixa ordem presente é o de terceira ordem (referente ao $\chi^{(3)}$). Já os materiais que não possuem simetria de inversão podem apresentar tanto efeitos de ordem par quanto de ordem ímpar.

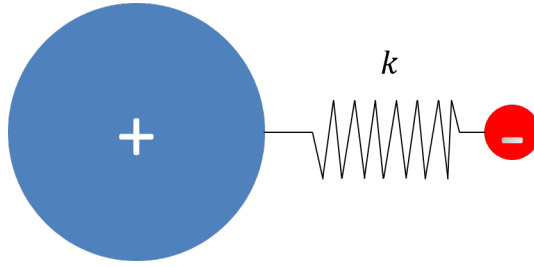


Figura 2.1 – Elétron ligado ao núcleo por uma força restauradora k .

2.2.2 Meio não centrossimétrico

Muitos sistemas físicos trabalham com forças e potenciais simétricos, entretanto há situações em que temos que considerar a assimetria. Para um meio não simétrico o primeiro termo de correção da força deve ser proporcional ao quadrado do deslocamento [16]. Desta forma podemos adicionar ao termo linear da força restauradora uma correção $-max^2$ (onde a é o parâmetro que caracteriza a não linearidade):

$$F_r(x) = -m\omega_0^2 x - max^2 \quad (2.11)$$

A energia potencial é dada por:

$$U(x) = - \int F_r(x) dx \quad (2.12)$$

logo:

$$U(x) = \frac{1}{2}m\omega_0^2 x^2 + \frac{1}{3}m\omega_0^2 x^3 \quad (2.13)$$

como podemos ver na figura 2.2, o termo de correção causa uma distorção no perfil parabólico da energia potencial. O potencial dado pela expressão 2.13 não se aplica ao caso centrossimétrico, visto que, pela condição de simetria $U(x) = U(-x)$ o termo de ordem ímpar seria identicamente nulo resultando apenas o termo parabólico.

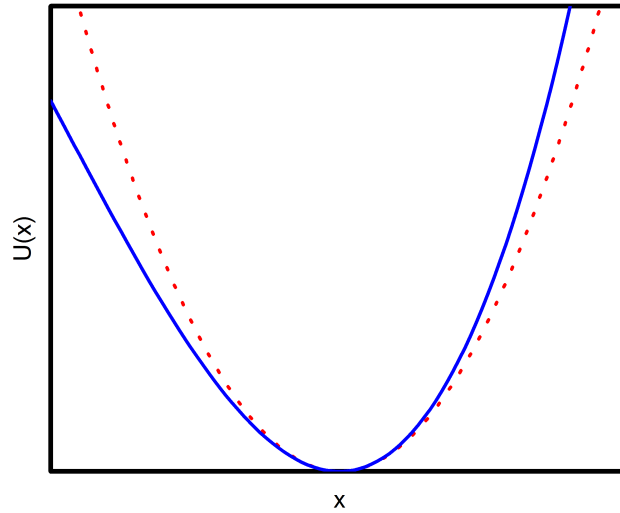


Figura 2.2 – Função da energia potencial para um meio não centrossimétrico. A linha pontilhada representa o potencial harmônico e a linha sólida o potencial não harmônico.

De acordo com a Segunda Lei de Newton, na presença de um campo elétrico E , a derivada temporal do momento linear do elétron é igual a força de amortecimento, somada a força restauradora que prende o elétron ao núcleo e a força do campo. Desta forma, a equação de movimento do elétron é dada por:

$$m\ddot{x} = F_a + F_r + F_e \quad (2.14)$$

no qual:

$$\begin{aligned} F_a &= -2\gamma m\dot{x} \\ F_e &= -eE(t) \end{aligned} \quad (2.15)$$

onde m é a massa do elétron, γ é o coeficiente de amortecimento, ω_0 é a frequência de ressonância e $-e$ é a carga do elétron. Substituindo as equações 2.11 e 2.15 na equação 2.14, temos que:

$$m\ddot{x} = -2\gamma m\dot{x} - m\omega_0^2 x - max^2 - eE(t) \quad (2.16)$$

rearrumando os termos que:

$$\ddot{x} + 2\gamma\dot{x} + \omega_0^2 x + ax^2 = -\frac{eE(t)}{m}. \quad (2.17)$$

Como estamos interessados em calcular as susceptibilidades de segunda ordem, então devemos considerar que o campo aplicado é composto por duas frequências, uma vez que, esta é a forma mais geral do campo para produzir todos os efeitos não lineares de segunda ordem:

$$E(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + c.c. \quad (2.18)$$

A expressão 2.17 é uma equação diferencial não linear e para um campo aplicado na forma de 2.18 não há solução conhecida. Mas, se os deslocamentos induzidos pelo campo forem pequenos o suficiente, para que o termo linear seja muito maior que o termo não linear, podemos utilizar um método análogo a teoria de perturbação da mecânica quântica [17]. Admitindo essa condição, podemos obter uma solução aproximada da equação 2.17. Substituindo $E(t)$ na equação 2.17 por $\lambda E(t)$, onde λ é um parâmetro que varia entre 0 e 1, e que será considerado 1 no final do cálculo. Desta forma temos que :

$$\ddot{x} + 2\gamma\dot{x} + \omega_0^2 x + ax^2 = -\frac{\lambda eE(t)}{m} \quad (2.19)$$

agora vamos tentar uma solução para a equação 2.19 na forma de séries de potências:

$$x = \lambda x^{(1)} + \lambda^2 x^{(2)} + \lambda^3 x^{(3)} + \dots \quad (2.20)$$

substituindo a equação 2.20 na equação 2.19, temos que:

$$\begin{aligned} & \lambda \ddot{x}^{(1)} + \lambda^2 \ddot{x}^{(2)} + \lambda^3 \ddot{x}^{(3)} + 2\gamma [\lambda \dot{x}^{(1)} + \lambda^2 \dot{x}^{(2)} + \lambda^3 \dot{x}^{(3)}] + \omega_0^2 [\lambda x^{(1)} + \lambda^2 x^{(2)} + \lambda^3 x^{(3)}] + \\ & + a \left\{ \lambda^2 [x^{(1)}]^2 + \lambda^3 x^{(1)} x^{(2)} + \lambda^4 x^{(1)} x^{(3)} + \lambda^3 x^{(2)} x^{(1)} + \lambda^3 [x^{(2)}]^2 + \lambda^4 x^{(2)} x^{(3)} + \right. \\ & \left. + \lambda^4 x^{(3)} x^{(1)} + \lambda^5 x^{(3)} x^{(2)} + \lambda^6 [x^{(3)}]^2 \right\} = -\frac{\lambda eE(t)}{m} \end{aligned} \quad (2.21)$$

Separando os termos proporcionais a cada potência de λ (neste estudo faremos até 3ª ordem):

$$\ddot{x}^{(1)} + 2\gamma\dot{x}^{(1)} + \omega_0^2 x^{(1)} = -\frac{eE(t)}{m} \quad (2.22)$$

$$\ddot{x}^{(2)} + 2\gamma\dot{x}^{(2)} + \omega_0^2 x^{(2)} + a [x^{(1)}]^2 = 0 \quad (2.23)$$

$$\ddot{x}^{(3)} + 2\gamma\dot{x}^{(3)} + \omega_0^2 x^{(3)} + 2ax^{(2)}x^{(1)} = 0 \quad (2.24)$$

Como podemos observar, a expressão para a contribuição de primeira ordem $x^{(1)}$, é exatamente a mesma do oscilador harmônico forçado utilizado para descrever as propriedades lineares do meio. A solução particular dessa equação é dada por:

$$x^{(1)}(t) = x^{(1)}(\omega_1)e^{-i\omega_1 t} + x^{(2)}(\omega_2)e^{-i\omega_2 t} + c.c. \quad (2.25)$$

onde as amplitudes $x^{(1)}(\omega_j)$ são dadas pela expressão:

$$x^{(1)}(\omega_j) = -\frac{eE_j}{mD(\omega_j)} \quad (2.26)$$

no qual,

$$D(\omega_j) = \omega_0^2 - \omega_j^2 - 2i\gamma\omega_j. \quad (2.27)$$

Para resolvermos a equação 2.23 precisamos substituir $[x^{(1)}]^2$. Fazendo as devidas operações matemáticas, passamos a ter termos com as frequências $\pm 2\omega_1$, $\pm 2\omega_2$, $\pm(\omega_1 - \omega_2)$, $\pm(\omega_1 \pm \omega_2)$ e 0. Fisicamente podemos entender estes termos como alterações sofridas pelo próprio campo ao interagir com o meio, e que elas são responsáveis pelo surgimento da resposta não linear. Para cada frequência temos uma solução diferente, para determinar a resposta na frequência $2\omega_1$, por exemplo, devemos resolver a equação:

$$\ddot{x}^{(2)} + 2\gamma\dot{x}^{(2)} + \omega_0^2 x^{(2)} = -\frac{a(eE_1)^2 e^{-2i\omega_1 t}}{m^2 D^2(\omega_1)} \quad (2.28)$$

buscamos uma solução da forma:

$$x^{(2)}(t) = x^{(2)}(2\omega_1)e^{-2i\omega_1 t} \quad (2.29)$$

onde $\dot{x}^{(2)}(t) = -2i\omega_1 x^{(2)}(2\omega_1)e^{-2i\omega_1 t}$ e $\ddot{x}^{(2)} = -4\omega_1^2 x^{(2)}(2\omega_1)e^{-2i\omega_1 t}$, logo substituindo na equação 2.28, temos que:

$$(-4\omega_1^2 - 4\gamma i\omega_1 + \omega_0^2)x^{(2)}(2\omega_1)e^{-2i\omega_1 t} = -\frac{a(eE_1)^2 e^{-2i\omega_1 t}}{m^2 D^2(\omega_1)} \quad (2.30)$$

o que resulta em:

$$x^{(2)}(2\omega_1) = -\frac{ae^2 E_1^2}{m^2 D(2\omega_1) D^2(\omega_1)} \quad (2.31)$$

as amplitudes referentes as outras frequências são calculadas seguindo o mesmo raciocínio:

$$x^{(2)}(2\omega_2) = -\frac{ae^2 E_2^2}{m^2 D(2\omega_2) D^2(\omega_2)} \quad (2.32)$$

$$x^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = -\frac{2ae^2 E_1 E_2}{m^2 D(\omega_1 + \omega_2) D(\omega_1) D(\omega_2)} \quad (2.33)$$

$$x^{(2)}(\omega_1 - \omega_2) = -\frac{2ae^2 E_1 E_2^*}{m^2 D(\omega_1 - \omega_2) D(\omega_1) D(\omega_2)} \quad (2.34)$$

$$x^{(2)}(0) = -\frac{2ae^2 E_1 E_1^*}{m^2 D(0) D(\omega_1) D(-\omega_1)} - \frac{2ae^2 E_2 E_2^*}{m^2 D(0) D(\omega_2) D(-\omega_2)}. \quad (2.35)$$

Agora podemos expressar as susceptibilidades elétricas em termos das frequências, do número de dipolos, da massa e da carga do elétron. A relação entre a susceptibilidade linear e a polarização linear é dada por:

$$P^{(1)}(\omega_j) = \epsilon_0 \chi^{(1)}(\omega_j) E(\omega_j) \quad (2.36)$$

A polarização linear também pode ser descrita em termos dos momentos de dipolos:

$$P^{(1)}(\omega_j) = -Nex^{(1)}(\omega_j) \quad (2.37)$$

Substituindo a equação 2.26 na 2.37 e depois na equação 2.36 obtemos a susceptibilidade linear:

$$\chi^{(1)}(\omega_j) = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m D(\omega_j)} \quad (2.38)$$

A susceptibilidade obtida na equação 2.38 é a responsável pelos efeitos ópticos lineares, como a absorção, a refração, espalhamento, reflexão etc. Para calcular as susceptibilidades não lineares iremos utilizar o procedimento análogo ao da susceptibilidade linear. A susceptibilidade que descreve a geração de segundo harmônico será determinada utilizando as seguintes expressões:

$$P^{(2)}(2\omega_1) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(2\omega_1, \omega_1, \omega_1) E^2(\omega_1) \quad (2.39)$$

a polarização de segunda ordem relacionada com a amplitude de oscilação de segunda ordem é descrita por:

$$P^{(2)}(2\omega_1) = -Nex^{(2)}(2\omega_1) \quad (2.40)$$

Substituindo a equação 2.31 na 2.40 e depois na equação 2.39, encontramos a susceptibilidade não linear de segunda ordem responsável pela geração de segundo harmônico:

$$\chi^{(2)}(2\omega_1, \omega_1, \omega_1) = \frac{Nae^3}{\epsilon_0 m D(2\omega_1) D^2(\omega_1)} \quad (2.41)$$

podemos ainda reescrevê-la em termos da susceptibilidade linear:

$$\chi^{(2)}(2\omega_1, \omega_1, \omega_1) = \frac{\epsilon_0^2 m a}{N^2 e^3} \chi^{(1)}(2\omega_1) [\chi^{(1)}(\omega_1)]^2. \quad (2.42)$$

A susceptibilidade que descreve a geração de soma de frequência é obtida a partir das seguintes relações:

$$P^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = 2\epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_2) E(\omega_1) E(\omega_2) \quad (2.43)$$

e

$$P^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = -Nex^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) \quad (2.44)$$

substituindo a equação 2.33 na 2.44 e depois na equação 2.43, obtemos que:

$$\chi^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_2) = \frac{Nae^3}{\epsilon_0 m^2 D(\omega_1 + \omega_2) D(\omega_1) D(\omega_2)} \quad (2.45)$$

podemos reescrevê-la em termos do produto das susceptibilidades lineares nas frequências ω_1 , ω_2 e $\omega_1 + \omega_2$:

$$\chi^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_2) = \frac{\epsilon_0^2 m a}{N^2 e^3} \chi^{(1)}(\omega_1 + \omega_2) \chi^{(1)}(\omega_1) \chi^{(1)}(\omega_2) \quad (2.46)$$

Seguindo o mesmo raciocínio dos cálculos anteriores temos que a susceptibilidade que descreve a geração de diferença de frequências é dada por:

$$\chi^{(2)}(\omega_1 - \omega_2, \omega_1, -\omega_2) = \frac{\epsilon_0^2 m a}{N^2 e^3} \chi^{(1)}(\omega_1 - \omega_2) \chi^{(1)}(\omega_1) \chi^{(1)}(-\omega_2) \quad (2.47)$$

e para o retificador óptico:

$$\chi^{(2)}(0, \omega_1, -\omega_1) = \frac{\epsilon_0^2 m a}{N^2 e^3} \chi^{(1)}(0) \chi^{(1)}(\omega_1) \chi^{(1)}(-\omega_1) \quad (2.48)$$

Nesta subseção acabamos de calcular as susceptibilidades não lineares de segunda ordem, considerando um meio não centrossimétrico. Vale ressaltar que como a solução proposta inicialmente era uma expansão em série de potências, então pode-se calcular susceptibilidades de ordens superiores.

2.2.3 Meio centrossimétrico

Agora vamos analisar o caso de um meio centrossimétrico, onde o termo de correção da força restauradora é proporcional a terceira ordem [16]. Vamos assumir também este termo de terceira ordem é muito pequeno, sendo desprezível os termos de ordens superiores. Desta forma, podemos expressar a força restauradora como:

$$F_r = -m\omega_0^2 x + mbx^3 \quad (2.49)$$

onde b é o coeficiente do termo não linear. A energia potencial correspondente a essa força é do tipo:

$$U(x) = \frac{1}{2}m\omega_0^2 x^2 - \frac{1}{4}mbx^4. \quad (2.50)$$

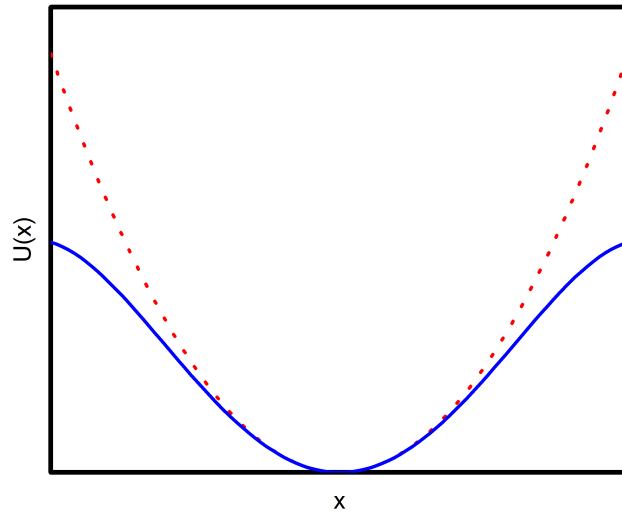


Figura 2.3 – Função da energia potencial para um meio centrossimétrico. A linha pontilhada representa o potencial harmônico e a linha sólida o potencial não harmônico.

O potencial na forma da figura 2.3 obedece a relação de paridade ($U(x) = U(-x)$) e logo pode representar um meio com simetria de inversão. Para o caso de um meio centrossimétrico podemos reescrever a equação 2.49 na forma vetorial:

$$\mathbf{F}_r = -m\omega_0^2 \mathbf{r} + mb\mathbf{r}^3 \quad (2.51)$$

logo a equação de movimento do elétron a partir da posição de equilíbrio é dada por:

$$\ddot{\mathbf{r}} + 2\gamma\dot{\mathbf{r}} + \omega_0^2\mathbf{r} - b(\mathbf{r} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r} = -\frac{e\mathbf{E}(t)}{m} \quad (2.52)$$

considerando o campo aplicado é dado por:

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_1 e^{-i\omega_1 t} + \mathbf{E}_2 e^{-i\omega_2 t} + \mathbf{E}_3 e^{-i\omega_3 t} + c.c. \quad (2.53)$$

onde o campo tem três componentes distintas de frequência, devido ao fato de ser o caso de interação de terceira ordem mais geral. Podemos reescrever o campo de uma forma mais compacta:

$$\mathbf{E}(t) = \sum_n \mathbf{E}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} \quad (2.54)$$

a equação 2.52 é semelhante a equação 2.19 do meio não centrossimétrico. Como já sabemos não há uma solução exata para esse tipo de equação. Contudo fazendo as mesmas considerações que no caso anterior, podemos então buscar uma solução em séries de potências:

$$\mathbf{r}(t) = \lambda \mathbf{r}^{(1)}(t) + \lambda^2 \mathbf{r}^{(2)}(t) + \lambda^3 \mathbf{r}^{(3)}(t) + \dots \quad (2.55)$$

Substituindo as equações 2.54 e 2.55 na equação 2.52 e separando os termos em ordem de λ^n , com $n = 1, 2, e 3$, temos que:

$$\ddot{\mathbf{r}}^{(1)} + 2\gamma\dot{\mathbf{r}}^{(1)} + \omega_0^2\mathbf{r}^{(1)} = -\frac{e\mathbf{E}(t)}{m} \quad (2.56)$$

$$\ddot{\mathbf{r}}^{(2)} + 2\gamma\dot{\mathbf{r}}^{(2)} + \omega_0^2\mathbf{r}^{(2)} = 0 \quad (2.57)$$

$$\ddot{\mathbf{r}}^{(3)} + 2\gamma\dot{\mathbf{r}}^{(3)} + \omega_0^2\mathbf{r}^{(3)} - b(\mathbf{r}^{(1)} + \mathbf{r}^{(1)})\mathbf{r}^{(1)} = 0 \quad (2.58)$$

A solução particular da equação 2.56 é dada por:

$$\mathbf{r}^{(1)}(t) = \sum_n r^{(1)}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} \quad (2.59)$$

no qual a amplitude tem a seguinte forma:

$$\mathbf{r}^{(1)}(\omega_n) = -\frac{e\mathbf{E}(\omega_n)}{mD(\omega_n)} \quad (2.60)$$

sendo que:

$$D(\omega_n) = \omega_0^2 - \omega_n^2 - 2i\omega_n\gamma \quad (2.61)$$

e polarização linear na frequência ω_n é dada por:

$$\mathbf{P}^{(1)}(\omega_n) = -Ne\mathbf{r}^{(1)}(\omega_n) \quad (2.62)$$

e as componentes cartesianas da polarização em função da susceptibilidade é dado por:

$$P_i^{(1)}(\omega_n) = \epsilon_0 \sum_j \chi_{ij}^{(1)}(\omega_n) E_j(\omega_n) \quad (2.63)$$

onde a susceptibilidade linear é dada por:

$$\chi_{ij}^{(1)}(\omega_n) = \chi^{(1)}(\omega_n) \delta_{ij} \quad (2.64)$$

como estamos tratando nosso meio como isotrópico, apenas as componentes diagonais do tensor susceptibilidade elétrica são diferentes de zero.

A equação 2.57 não possui fonte de campo. Sendo assim, não haverá excitação para que o elétron oscile. Logo a solução é identicamente nula

$$\mathbf{r}^{(2)} = 0 \quad (2.65)$$

consequentemente a susceptibilidade de segunda ordem será nula

$$\chi_{ij}^{(2)} = 0 \quad (2.66)$$

comprovando que para um meio centrossimétrico não efeitos de segunda ordem. Isso também é válido para os demais ordens pares.

Para calcularmos a susceptibilidade de terceira ordem, substituímos as equações 2.60 e 2.59 em 2.58 encontramos que:

$$\ddot{\mathbf{r}}^{(3)} + 2\gamma\dot{\mathbf{r}}^{(3)} + \omega_0^2\mathbf{r}^{(3)} = - \sum_{mnp} \frac{be^3[\mathbf{E}(\omega_m) \cdot \mathbf{E}(\omega_n)]\mathbf{E}(\omega_p)}{m^3 D(\omega_m)D(\omega_n)D(\omega_p)} e^{-i(\omega_m+\omega_n+\omega_p)t} \quad (2.67)$$

A solução dessa equação pode ser escrita da forma:

$$\mathbf{r}^{(3)}(t) = \sum_q \mathbf{r}^{(3)}(\omega_q) e^{-i\omega_q t} \quad (2.68)$$

no qual $\omega_q = \omega_m + \omega_n + \omega_p$. Substituindo a equação 2.68 na 2.67

$$(-\omega_q^2 - i\omega_q 2\gamma + \omega_0^2) \mathbf{r}^{(3)}(\omega_q) = - \sum_{mnp} \frac{be^3 [\mathbf{E}(\omega_m) \cdot \mathbf{E}(\omega_n)] \mathbf{E}(\omega_p)}{m^3 D(\omega_m) D(\omega_n) D(\omega_p)} \quad (2.69)$$

rearrumando

$$\mathbf{r}^{(3)} = - \sum_{mnp} \frac{be^3 [\mathbf{E}(\omega_m) \cdot \mathbf{E}(\omega_n)] \mathbf{E}(\omega_p)}{m^3 D(\omega_q) D(\omega_m) D(\omega_n) D(\omega_p)} \quad (2.70)$$

A amplitude da componente de polarização oscilando na frequência ω_q em função da amplitude é dada por:

$$\mathbf{P}^{(3)}(\omega_q) = -Ne\mathbf{r}^{(3)}(\omega_q) \quad (2.71)$$

As componentes do tensor susceptibilidade de terceira ordem são definidas como:

$$P_i^{(3)}(\omega_q) = \epsilon_0 \sum_{jkl} \sum_{(mnp)} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_q, \omega_m, \omega_n, \omega_p) E_j(\omega_m) E_k(\omega_n) E_l(\omega_p) \quad (2.72)$$

Comparando as equações 2.70 e 2.72 obtemos que:

$$\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_q, \omega_m, \omega_n, \omega_p) = \frac{Nbe^4 \delta_{jk} \delta_{il}}{\epsilon_0 m^3 D(\omega_q) D(\omega_m) D(\omega_n) D(\omega_p)} \quad (2.73)$$

considerando as questões de simetria, temos que a susceptibilidade não linear de terceira ordem pode ser escrita como:

$$\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_q, \omega_m, \omega_n, \omega_p) = \frac{Nbe^4 [\delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}]}{3\epsilon_0 m^3 D(\omega_q) D(\omega_m) D(\omega_n) D(\omega_p)} \quad (2.74)$$

Na tabela 2.1, são listados alguns efeitos originados a partir da susceptibilidade não linear de terceira ordem e suas respectivas combinações de frequência [18].

Tabela 2.1 – Tabela com os efeitos não lineares de terceira ordem e suas respectivas combinações de frequências

Efeito não linear associado a $\chi^{(3)}$	Combinação de frequências
Geração de terceiro harmônico	$-3\omega; \omega, \omega, \omega$
Absorção de dois fótons	$-\omega; -\omega, \omega, \omega$
Efeito Kerr	$-\omega; \omega, -\omega, \omega$
Soma de frequência	$-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3$

2.3 Efeitos não Lineares de Terceira Ordem

2.3.1 Refração não linear

A refração é uma propriedade óptica do meio capaz de alterar a propagação de um feixe luz. No regime da óptica convencional (óptica linear) o índice de refração é para uma dada frequência constante em relação a intensidade do campo incidente. Vimos na seção 2.1, que quando a luz de um laser se propaga por um meio material, ela poderá alterar as propriedades do meio e também sentir os efeitos dessa alteração. Alguns materiais quando expostos a pulsos de laser de alta intensidade, apresentam uma mudança no índice de refração. Essa mudança no índice de refração é denominada de refração não linear [19]. Desta forma podemos escrever o índice de refração como:

$$n = n_0 + \Delta n \quad (2.75)$$

sendo que n_0 é o índice de refração linear e Δn é o termo de correção referente a refração não linear. Geralmente o termo de correção é muito menor que o termo linear. Vários mecanismos físicos podem originar Δn . Os principais são: polarização eletrônica, orientação molecular, eletrostricção, absorção saturada e efeitos térmicos. Temos na tabela 2.2 alguns valores típicos dos principais mecanismos responsáveis pelo índice de refração não linear, juntamente com os valores típicos de n_2 , $\chi^{(3)}$ e a escala temporal característica da resposta não linear [15]. Nesta seção iremos abordar com maiores detalhes o índice de refração não linear devido a efeitos eletrônicos.

Tabela 2.2 – Valores típicos do índice de refração não linear referentes aos mecanismos físicos

Mecanismo	$n_2(cm^2/W)$	$\chi^{(3)}(m^2/V^2)$	Tempo de resposta (s)
Polarização eletrônica	10^{-16}	10^{-22}	10^{-15}
Orientação molecular	10^{-14}	10^{-20}	10^{-12}
Eletrostricção	10^{-14}	10^{-20}	10^{-9}
Absorção saturada	10^{-10}	10^{-16}	10^{-8}
Efeitos térmicos	10^{-6}	10^{-12}	10^{-3}

2.3.1.1 Efeitos eletrônicos

A origem do índice de refração não linear devido a efeitos eletrônicos está associado com as oscilações não harmônicas dos elétrons do material. A variação Δn , que representa a refração não linear, depende da intensidade e do índice de refração não linear (n_2). Semelhante

ao caso linear onde há uma relação entre a parte real da susceptibilidade e o índice de refração, há também uma relação para n_2 e a parte real da susceptibilidade de terceira ordem, no qual:

$$n_2 = \frac{3}{4} \frac{\text{Re}(\chi^{(3)})}{n_0^2 \epsilon_0 c}. \quad (2.76)$$

Deste modo podemos escrever o índice de refração como:

$$n(I) = n_0 + n_2 I \quad (2.77)$$

em que I é a intensidade da luz incidente no material. Como a intensidade geralmente varia no espaço e no tempo, conseqüentemente o índice de refração também irá variar com a coordenada espacial e a temporal. Vamos considerar apenas a parte espacial da intensidade de um feixe gaussiano, que é dada por: $I(r) = I_0 \frac{w_0^2}{w^2} e^{-r^2/w^2}$, onde I_0 é a intensidade em $r = 0$, w é o raio da seção transversal do feixe [20]. Substituindo $I(r)$ na equação 2.77, observamos a dependência explícita do índice de refração com a posição:

$$n(r) = n_0 + n_2 I_0 \frac{w_0^2}{w^2} e^{-r^2/w^2}. \quad (2.78)$$

A mudança no índice de refração como descrito na equação 2.77 é chamado de efeito Kerr óptico, no qual se faz uma analogia com o efeito Kerr eletro-óptico, onde o índice de refração varia com o quadrado do campo elétrico aplicado. Como mostrado na tabela 2.2 o valor de n_2 devido a polarização eletrônica é menor quando comparado com os valores referentes a outros processos físicos. Embora este efeito seja considerado muito importante devido ao fato de esta presente em todos os materiais dielétricos e apresentar um tempo de resposta ultra-rápido [15].

2.3.1.2 Autofocalização e autodesfocalização

A refração não linear manifesta-se como uma modificação da fase do campo elétrico da luz que atravessa um meio material. Essa mudança de fase é comumente chamada de automodulação de fase. Tal efeito implica numa variação na velocidade de propagação do feixe. Para um meio em que a refração não linear é provocada por efeitos eletrônicos, a variação de fase é dada por:

$$\Delta\phi(r) = kn_2 I(r)L \quad (2.79)$$

onde k é o vetor de onda e L é a espessura do material.

O efeito de automodulação de fase acarreta na autofocalização e/ou na autodesfocalização do feixe do laser [21], que por sua vez trata-se de um efeito de lente induzida. Esses efeitos

resultam da distorção da frente de onda do feixe ao se propagar pelo material. Para compreendermos esses efeitos, vamos considerar um feixe de perfil transversal gaussiano propagando-se num meio que possui um índice de refração não linear positivo ($n_2 > 0$). Também temos que levar em conta que a frente de onda do feixe ao incidir na amostra é plana e sua superfície perpendicular ao material. Ao interagir com o material a parte central do feixe irá viajar numa velocidade menor que nas bordas, provocando a sua autofocalização. Quando o meio é fino o suficiente para que não ocorra mudança no seu diâmetro dentro do material, o efeito de autofocalização é chamado de autoação externa [22]. Caso o meio seja espesso o feixe será focalizado dentro do meio e é denominado de autoação interna. Se a origem da refração não linear é o efeito eletrônico (efeito Kerr óptico) a lente induzida é chamada de lente Kerr. Se o índice de refração não linear for positivo o meio atua como uma lente convergente, enquanto que quando o índice é negativo o meio atua como uma lente divergente. Na figura 2.4 temos a representação dos efeitos de autofocalização e de autodesfocalização.

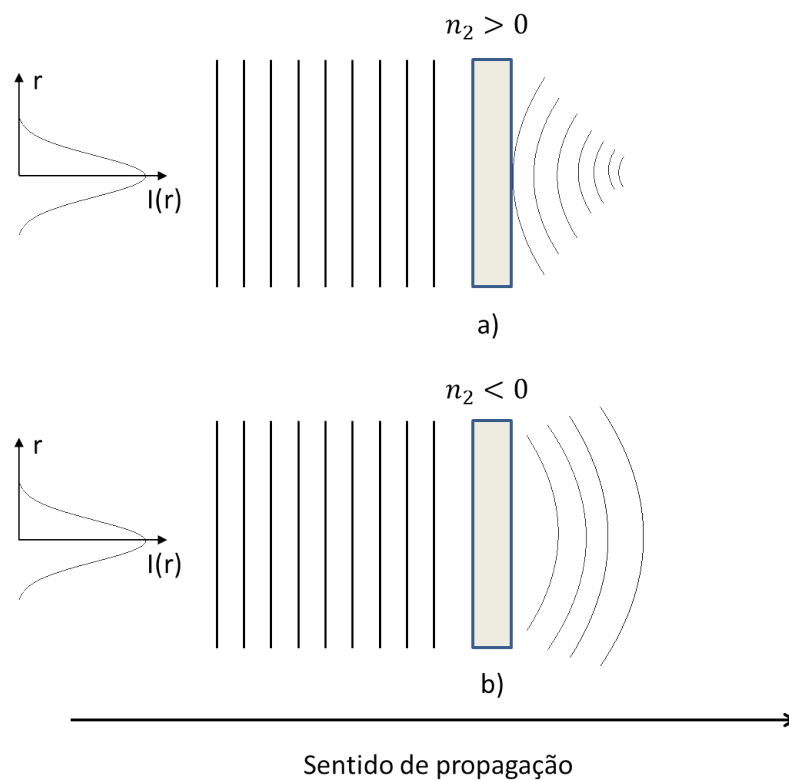


Figura 2.4 – Representação dos efeitos de autoação. a) efeito de autofocalização, b) efeito de autodesfocalização

2.3.2 Absorção não linear

A absorção não linear é um efeito óptico não linear de terceira ordem que refere-se a uma alteração na transmitância em função da intensidade incidente. Como os demais efeitos ópticos

não lineares, a absorção não linear só foi observada após a invenção do laser. Atualmente sabe-se que a absorção não linear pode ser causada pela absorção multifotônica, absorção de estados excitados (absorção saturada e saturada reversa) e por portadores livres [23]. Neste trabalho iremos apresentar a absorção de dois fótons, que é um caso específico de absorção multifotônica.

2.3.2.1 Absorção de dois fótons (A2F)

O processo de A2F foi previsto teoricamente em 1931 por Göppert-Mayer, no qual por meio da teoria de perturbação dependente de segunda ordem, foi obtido a probabilidade que dois fótons poderiam promover uma transição eletrônica [24]. Experimentalmente a A2F foi observada pela primeira vez por Kaiser e Garret em 1961 [25], em um cristal de CaF_2 onde utilizaram um laser de ruby. Desde então a A2F tornou-se uma ferramenta bastante utilizada em espectroscopia para o estudo das propriedades básicas dos materiais e a interação da luz com a matéria. Nos últimos anos há um grande interesse em materiais que possuem A2F devido a possibilidade de utilizá-los em aplicações como: microfabricação 3D [26], armazenamento de dados [27, 28], imagem por fluorescência de dois fótons [29] e limitadores ópticos [30, 31].

A A2F ocorre quando o material absorve simultaneamente dois fótons, cuja soma de suas energias é igual a diferença de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado. Na figura 2.5 temos o diagrama dos níveis de energia para o processo de A2F, no qual estamos considerando um único feixe, ou seja todos fótons possuem a mesma frequência ω [23].

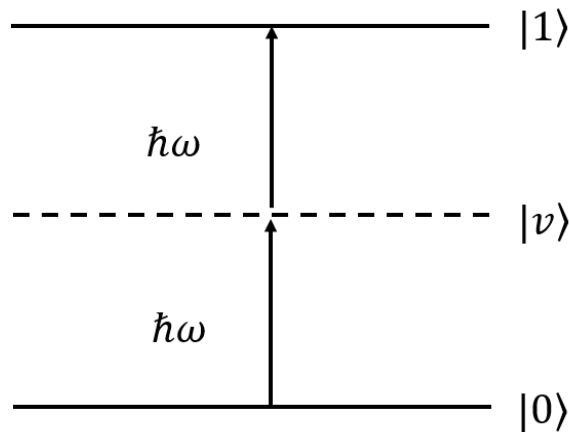


Figura 2.5 – Diagrama de níveis de energia para o processo de A2F. As linhas sólidas representam os níveis reais, enquanto que a pontilhada representa o nível virtual. E $\hbar\omega$ é a energia do fóton incidente.

Neste diagrama, os estados reais do material, $|0\rangle$ e $|1\rangle$, são representados pelas linhas sólidas, enquanto que a linha tracejada representa o estado intermediário virtual $|v\rangle$, que surge devido a interação do campo eletromagnético com o material. Apesar de sempre referirmos a A2F, como um processo simultâneo, ela poderá ocorrer devido a absorção de dois fótons defasados por uma certa quantidade de tempo. Esse atraso no tempo é permitido pelo princípio de incerteza de Heisenberg, e está relacionado com a quantidade dada por $\hbar/\Delta E$, onde ΔE é a diferença de energia entre o nível virtual e o nível real mais próximo [32].

Para que o processo de A2F seja eficiente é necessário que a quantidade de fótons incidindo sobre o material seja elevada. Isso implica que o processo de absorção de dois fótons é dependente da intensidade, consequentemente isso leva a condição que o coeficiente de absorção do material será dependente da intensidade. Deste modo podemos escrever o coeficiente de absorção total do meio como:

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \alpha_2 I \quad (2.80)$$

em que α_0 e α_2 são os coeficiente de absorção linear e não linear, respectivamente. O coeficiente α_2 está relacionado com a parte imaginária da susceptibilidade $\chi^{(3)}$ de forma que [23]:

$$\alpha_2 = \frac{3}{2} \frac{\omega}{n_0^2 \epsilon_0 c^2} \text{Im}(\chi^{(3)}) . \quad (2.81)$$

O coeficiente α_2 é um parâmetro macroscópico que caracteriza o material, embora há grande interesse nas propriedades da molécula individual, que são descritas pela seção de choque da A2F (σ_2). A relação entre a seção de choque da absorção e o coeficiente de A2F é dado por [23]:

$$\sigma_2 = \frac{\hbar\omega}{N} \alpha_2 \quad (2.82)$$

sendo N é a densidade de moléculas.

Uma maneira de descrever a dinâmica de transferência de população do estado de menor energia $|0\rangle$ para o estado de maior energia $|1\rangle$ é utilizando as equações de taxa. Esse modelo matemático é bastante utilizado para o entendimento dos processos de absorção não linear. Para a A2F, é necessário apenas o uso de duas equações diferenciais [33]:

$$\frac{dn_0(t)}{dt} = -n_0(t)W_{01} + \frac{n_1(t)}{\tau} \quad (2.83)$$

e

$$\frac{dn_1(t)}{dt} = n_0(t)W_{01} - \frac{n_1(t)}{\tau} \quad (2.84)$$

em que n_0 e n_1 representam as frações de moléculas nos estados envolvidos, τ é o tempo de relaxação do nível de maior energia para o de menor energia. As equações 2.83 e 2.84 podem ser

simplificadas, usando a condição que o tempo de relaxação (τ) é maior que a largura temporal do pulso do laser, e dessa forma o termo $n_1(t)/\tau$ pode ser desprezado. A quantidade W_{01} representa a taxa de transição por A2F do estado $|0\rangle$ para o estado $|1\rangle$, e apresenta a forma $W_{01} = \sigma_2 I^2 / (\hbar\omega)^2$. Porém, quando a transição para o estado excitado só ocorre via A2F, não necessário utilizar as equações de taxa para determinar o coeficiente de A2F, sendo possível obter a partir do ajuste experimental da transmitância.

2.3.2.2 Modelo da soma sobre estados

Como mencionado anteriormente a seção de choque da A2F representa uma propriedade microscópica do material. Ela representa a capacidade de uma molécula absorver a luz em um determinado comprimento de onda. Um método teórico bastante utilizado para determinar a seção de choque da A2F é o do *Sum Over States* (SOS). A fundamentação teórica do SOS tem como base a teoria de perturbação dependente do tempo. Com base nesse modelo, a seção de choque da A2F depende basicamente do momento de dipolo da transição e da frequência da radiação incidente [34]. Para uma dada frequência ν do laser, a seção de choque da A2F é dada por [35]:

$$\sigma_2(\nu) = \frac{(2\pi)^4 \nu^2}{(ch)^2} g(2\nu) |S_{f0}|^2 \quad (2.85)$$

no qual $g(2\nu)$ representa a forma de linha que descreve a transição de dois fótons, e que na grande maioria das vezes é representada pela função lorentziana [34]:

$$g(2\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{f0}}{(\nu_{f0} - 2\nu)^2 + \Gamma_{f0}^2}. \quad (2.86)$$

em que ν_{f0} corresponde a frequência de transição do primeiro estado excitado e Γ_{f0} é a constante de amortecimento relacionada a largura da linha espectral da transição. O termo $|S_{f0}|$ é conhecido como tensor da absorção de dois fótons, e para o caso da absorção de dois fótons degenerada por moléculas orientadas aleatoriamente, é dado por:

$$\begin{aligned} |S_{f0}|^2 = \frac{1}{30} \sum_{i \neq 0, f}^M \sum_{j \neq 0, f}^M \frac{a(\boldsymbol{\mu}_{i0} \cdot \boldsymbol{\mu}_{fi})(\boldsymbol{\mu}_{j0} \cdot \boldsymbol{\mu}_{fj})}{(\nu_{i0} - \nu)(\nu_{j0} - \nu) + \Gamma^2} \\ + \frac{b(\boldsymbol{\mu}_{i0} \cdot \boldsymbol{\mu}_{j0})(\boldsymbol{\mu}_{fi} \cdot \boldsymbol{\mu}_{fj})}{(\nu_{i0} - \nu)(\nu_{j0} - \nu) + \Gamma^2} + \frac{b(\boldsymbol{\mu}_{i0} \cdot \boldsymbol{\mu}_{fj})(\boldsymbol{\mu}_{fi} \cdot \boldsymbol{\mu}_{j0})}{(\nu_{i0} - \nu)(\nu_{j0} - \nu) + \Gamma^2} \end{aligned} \quad (2.87)$$

no qual a e b são parâmetros que dependem da polarização dos fótons incidentes. Quando esses fótons estão linearmente polarizados, temos que $a = b = 8$. Os coeficientes ν_{mn} , Γ_{mn} e μ_{mn} representam, a frequência de transição, constante de amortecimento e momento de dipolo de transição entre os estados m e n , respectivamente. Para o caso no qual apenas um estado intermediário é dominante, a expressão 2.88 torna-se:

$$|S_{f0}|^2 = \frac{4}{5} \frac{|\mu_{j0}|^2 |\mu_{fj}|^2}{(\nu_{j0} - \nu)^2 + \Gamma_{j0}^2} \quad (2.88)$$

Substituindo as equações 2.86 e 2.88 na equação 2.85, temos que:

$$\sigma_2(\nu) = \frac{4}{5\pi} \frac{(2\pi)^4 \nu^2}{(ch)^2} \frac{\Gamma_{f0}}{(\nu_{f0} - 2\nu)^2 + \Gamma_{f0}^2} \frac{|\mu_{j0}|^2 |\mu_{fj}|^2}{(\nu_{j0} - \nu)^2 + \Gamma_{j0}^2} \quad (2.89)$$

Vale ressaltar que quando $\nu \approx \nu_{f0}$, ou seja, quando o comprimento de onda de excitação aproxima-se da região de ressonância do material (absorção de um fóton), o denominador do termo relacionado ao tensor de absorção de dois fótons decresce, provocando um elevado aumento da seção de choque da A2F. Esse efeito é conhecido como engrandecimento de ressonância.

2.4 Não linearidades ópticas em materiais orgânicos

A primeira classe de materiais utilizados em ONL foram os inorgânicos. Com o passar do tempo e o avanço das pesquisas foi notado que os materiais orgânicos apresentavam respostas não lineares satisfatórias e que tinham grande potencial para aplicações científicas e tecnológicas. A resposta não linear desses materiais é descrita como resultado da deformação da nuvem eletrônica de cada molécula provocada pela interação com a radiação eletromagnética de alta intensidade. A magnitude dessa deformação irá depender basicamente da presença de ligações do tipo π . Atualmente grandes esforços tem sido feitos com objetivo de obter materiais com respostas mais elevadas, para isso é muito importante conhecer o mecanismo básico de como funciona no mundo microscópico, uma vez que aumentar a resposta não linear microscópica corresponde a aumentar a resposta não linear macroscópica. A seguir apresentamos os principais mecanismos pelo qual é possível aumentar os efeitos ópticos não lineares em materiais orgânicos.

Alguns compostos apresentam alternância de ligações simples com duplas ou triplas em toda a sua estrutura, como mostrado na figura 2.6. Os materiais que apresentam essa característica são chamados de estruturas conjugadas. Nessas estruturas os elétrons π conseguem se deslocar por toda a extensão da molécula. Essa deslocalização facilita a deformação da nuvem eletrônica quando aplicado um campo elétrico intenso. Dessa forma, torna-se possível induzir polarizações mesmo quando o campo incidente não é ressonante com o material. Uma forma de engrandecer a resposta não linear é aumentando as dimensões dessas estruturas.

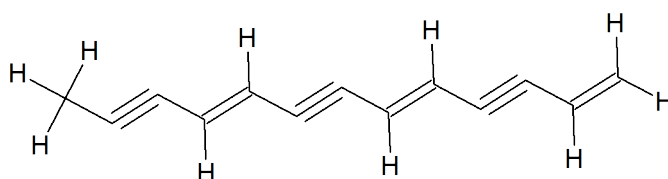


Figura 2.6 – Representação típica de uma estrutura conjugada.

Outro mecanismo que pode modificar a resposta não linear é a adição de grupos doadores e/ou aceptadores de elétrons a estrutura molecular. Quando uma estrutura possui um grupo doador em uma de suas extremidades e um grupo aceitador na outra, haverá uma grande deslocalização de carga. Dessa forma o momento de dipolo dessas moléculas será elevado, uma vez que a carga está sendo deslocada por uma distância maior.

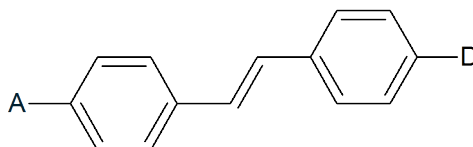


Figura 2.7 – Representação típica de uma molécula orgânica com um grupo doador (D) e um grupo aceitador (A).

A planaridade das moléculas é outro fator importante a ser considerado, principalmente em sistemas com muitos anéis aromáticos. O grau de planaridade influencia o tamanho do sistema de elétrons π , e quanto maior a mobilidade dos elétrons π , maiores serão as respostas do meio a radiação incidente.

Como mencionado anteriormente, a resposta óptica não linear de um composto orgânico surge devido a interação da molécula com o campo de radiação. O momento de dipolo resultante após a interação pode ser descrito da seguinte forma:

3 Materiais e Caracterização Óptica Linear

3.1 Chalconas

As chalconas (1,3-difenil-2-propen-1-ona) são uma família de compostos orgânicos definidos como cetonas α, β – insaturadas em que os dois anéis aromáticos estão unidos por um sistema de três carbonos [36]. Essas moléculas são precursoras na biossíntese dos flavonóides e na natureza elas podem ser encontradas em vários órgãos vegetais, principalmente nas folhas e flores. Geralmente as chalconas apresentam uma coloração que varia do amarelo ao laranja, sendo responsáveis pela pigmentação colorida de algumas flores e frutos. Na figura 3.1 temos a representação da estrutura da chalcona sem substituintes também conhecida como núcleo da chalcona ou estrutura básica da chalcona.

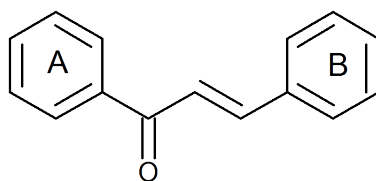


Figura 3.1 – Estrutura básica das chalconas

As chalconas também podem ser sintetizadas em laboratório, com a possibilidade de formar novos compostos, devido a sua grande capacidade de aceitar a adição de substituintes a sua estrutura. Essa característica faz das chalconas um grande objeto de estudo, uma vez que ao adicionar um grupo em sua estrutura, haverá algumas mudanças nas propriedades química e eletrônica da molécula.

Chalconas possuem uma grande variedade de aplicações biológicas, como: como agente anticancerígeno, anti-inflamatório etc [37]. Além disso, nos últimos anos, estudos mostram que as chalconas apresentam consideráveis propriedades ópticas não lineares de segunda e terceira ordem [38]. Algumas características que despertam bastante interesse nas chalconas são a transparência na região do visível e infravermelho próximo, a facilidade de cristalizar na forma não centrossimétrica e a flexibilidade em aceitar grupos doadores e/ou aceptadores para aumentar a resposta óptica [39].

As chalconas utilizadas neste trabalho foram sintetizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe pelo grupo do professor André Barreiros, por meio da

técnica de condensação de Claisen-Schmidt. Na figura 3.2 temos as estruturas das chalconas. A chalcona C-1 (benzal-acetofenona) corresponde ao núcleo das chalconas. A chalcona C-2 (4-Metoxichalcona) possui um grupo metóxila ($-\text{OCH}_3$) na posição para do anel B. A chalcona C-3 (3-hidróxi-4-Metoxichalcona) possui uma metóxila ($-\text{OCH}_3$) na posição 4 e uma hidróxila ($-\text{OH}$) na posição 3.

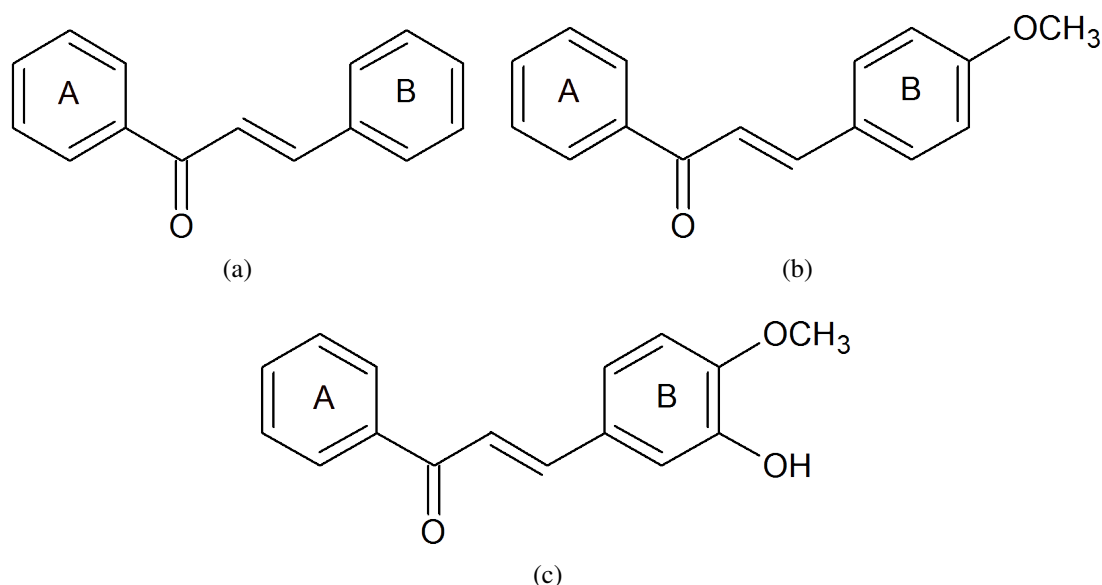


Figura 3.2 – Estrutura molecular das chalconas utilizadas neste trabalho: a) C-1, b) C-2, c) C-3.

3.2 Absorção óptica

A primeira medida de caracterização óptica que realizamos nas moléculas em estudo foi a absorção óptica. Os espectros de absorção são de fundamental importância para o segmento do trabalho, uma vez que deles podemos extrair informações a respeito de quais comprimentos de onda utilizar no estudo das propriedades ópticas não lineares. Na figura 3.3, temos os espectros de absorção das três moléculas utilizadas neste trabalho. Esses espectros foram obtidos com um espectrofotômetro da Agilent Technologies modelo Cary 100, com varredura de 200 a 800 nm. Sendo que as amostras foram dissolvidas no metanol em concentrações de $3,01 \times 10^{-5}$ moléculas/cm³ e acondicionadas em cubetas de quartzo com 2 mm de caminho óptico. A origem das bandas de absorção das chalconas decorrem das transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ [40]. Devido a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ ser mais intensa que a $n \rightarrow \pi^*$, e com base nos espectros podemos concluir que a banda relativa a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ está sobreposta a banda referente a transição $n \rightarrow \pi^*$.

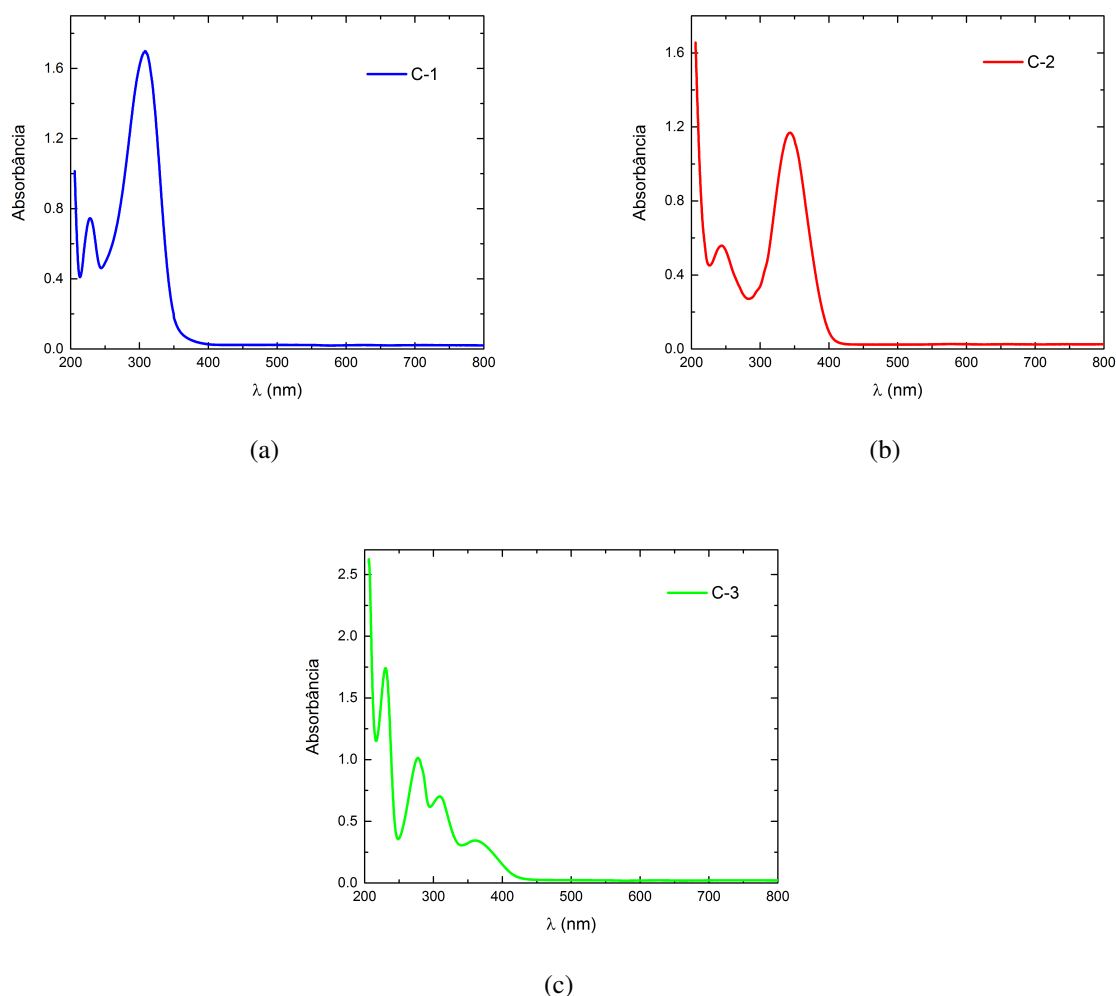


Figura 3.3 – Espectro de absorção das chalconas estudadas neste trabalho.

Na tabela 3.1 temos os valores referentes ao comprimento de onda dos máximos de cada espectro de absorção. A C-1 apresenta duas bandas de absorção, uma em 226 nm e a outra em 308 nm. Essas duas bandas estão vinculadas a existência de dois cromóforos na sua estrutura. Sendo que a banda em 226 nm deve-se a carbonila conjugada com o anel A (cromóforo I) e a banda em 308 nm está relacionada com o anel B conjugado com a ligação dupla (cromóforo II). Como a chalcona C-1 corresponde a estrutura básica das chalconas, então iremos assumir que ela é o nosso padrão e compará-la com as demais, para verificarmos os efeitos dos substituintes no espectro de absorção. Comparando os máximos de absorção da chalcona C-1 com a C-2, notamos que há um deslocamento batocrômico nas duas bandas. Agora comparando o resultado com a chalcona C-3 notamos que houve um desdobramento da banda em 308 nm, no qual surgiram duas bandas, uma em 276 nm e a outra em 308 nm. A provável razão do deslocamento batocrômico entre a C-1 e a C-2 é a presença do grupo metóxila (OCH_3) na posição 4 do anel B da C-2, que reduziu a diferença de energia entre o orbital ocupado de maior energia (HOMO) e o orbital desocupado de menor energia (LUMO). Em função disso a transição passa a ocorrer

com uma energia mais baixa e consequentemente um comprimento de onda maior. Quanto ao desdobramento de banda apresentado pela C-3, atribuímos aos dois substituintes que ela possui, uma hidróxila (OH) na posição 3 do anel B e uma metóxila (OCH₃) na posição 4 do anel B [41].

Tabela 3.1 – Comprimento de onda dos máximos de absorção das chalconas utilizadas neste trabalho.

Chalcona	$\lambda_{max.}(nm)$	$\lambda_{max.}(nm)$	$\lambda_{max.}(nm)$
C-1	226	-	308
C-2	243	-	343
C-3	230	276	308

4 Caracterização óptica não linear

4.1 Espalhamento hiper-Rayleigh (HRS)

4.1.1 Introdução

O HRS é uma técnica que permite medir a primeira hiperpolarizabilidade molecular de meios macroscopicamente isotrópicos a partir do espalhamento elástico incoerente do segundo harmônico [42]. Essa técnica foi desenvolvida por Clays e Persoons [43], e devido a sua simplicidade e versatilidade tornou-se uma técnica bastante utilizada em laboratórios de ONL. Ela apresenta algumas vantagens em relação a tradicional técnica da *geração de segundo harmônico induzido por um campo elétrico* (EFISH) [44]. Dentre elas podemos citar: a possibilidade de ser aplicada a moléculas iônicas e sem dipolos permanentes, a não obrigatoriedade de conhecer o momento de dipolo (μ), a segunda hiperpolarizabilidade (γ) e estimar os campos locais. O princípio de funcionamento desta técnica é o espalhamento da luz na frequência do segundo harmônico em soluções líquidas, como observado por Terhune *et al.* [45], mas difere no procedimento de medida e na maneira de coletar os resultados.

A descrição matemática do processo de HRS é razoavelmente complexa, mas é possível fazer algumas simplificações explorando a simetria do sistema. No apêndice A temos uma breve descrição matemática do HRS considerando o espalhamento de uma única molécula e posteriormente generalizando para o caso de um conjunto de N moléculas.

4.1.2 A técnica de medida do HRS

Como podemos observar na equação A.28 do apêndice A, há uma dependência quadrática do sinal do segundo harmônico em relação ao sinal do fundamental. Além disso, o sinal do HRS pode variar linearmente com a densidade do material em estudo, desde que a densidade seja baixa o suficiente para que não ocorra uma alteração significativa na densidade do solvente. A tarefa agora é determinar o valor da primeira hiperpolarizabilidade (β). Para isso, há dois métodos possíveis, que são o método da referência interna (MRI) e o método da referência externa (MRE). A seguir iremos apresentar o procedimento de uso de cada uma deles.

O MRI foi proposto no mesmo período que a técnica do HRS. Como na expressão do HRS há duas variáveis desconhecidas (G e β_{mol}), o MRI propõe a realização de uma quantidade de i de medidas variando a concentração do soluto. Desta forma teremos i expressões de $I(2\omega)$.

O princípio deste método é traçar um gráfico dos coeficientes quadráticos $I(2\omega)/I^2(\omega)$ em função de $(N_{mol})_i$. Este gráfico será uma reta cujo coeficiente linear (A) e angular (B) serão:

$$A = GN_s\beta_s^2 \quad (4.1)$$

$$B = G\beta^2 \quad (4.2)$$

o valor de β_s é tabulado na literatura para os solventes mais utilizados. Desta forma é possível agora calcular o fator G , e com base no valor da inclinação da curva determinar β_{mol} , como indicado nas seguintes expressões:

$$G = \frac{A}{N_s\beta_s^2} \quad (4.3)$$

e

$$\beta_{mol} = \left(\frac{BN_s\beta_s^2}{A} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.4)$$

No entanto, o MRI passou a ser pouco utilizado devido a duas limitações. Primeiro que o valor de $N_s\beta_s^2$ é extremamente pequeno e os coeficientes da reta são valores altos, dessa forma o fator G determinado na expressão 4.3 é muito impreciso e consequentemente o valor de β_{mol} também será [46]. O outro ponto, é que o MRI só é aplicável nos casos em que a molécula do solvente utilizado é não centrossimétrica, para que tenha-se um valor de β_s diferente de zero [47].

Com a finalidade de eliminar as inconveniências do MRI e dá mais credibilidade aos resultados foi desenvolvido o MRE. Neste método também repete-se a medida do sinal do HRS i vezes variando a concentração do soluto. Sempre mantendo o cuidado de não modificar as condições experimentais, para que não venha a alterar o fator G . No MRE utiliza-se também um material (soluto) cujo valor de β é conhecido na literatura. Também repete-se i vezes a medida do HRS para o material de referência, variando a sua concentração. Desta forma teremos um gráfico do tipo $I(2\omega)/I^2(\omega)$ vs N_i para o soluto desconhecido e outro para o material de referência. Com isso teremos um coeficiente angular B_d para o soluto em estudo e um B_c para o material de referência, de modo que:

$$B_d = G\beta_d^2 \quad (4.5)$$

e

$$B_c = G\beta_c^2 \quad (4.6)$$

levando em conta que as duas medidas foram realizadas mantendo a configuração experimental, podemos então eliminar o fator G comparando as duas equações e então termos a seguinte relação:

$$\beta_d = \left(\beta_c^2 \frac{B_d}{B_c} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.7)$$

A vantagem desse método é que podemos relacionar os coeficientes angular dos dois gráficos, e por isso não precisamos usar o β_s e nem calcular o fator G, aumentando a confiabilidade dos resultados. Também não é preciso utilizar o valor do coeficiente linear. O material de referência a ser utilizado irá depender de qual comprimento de onda será utilizado no bombeio. Geralmente para experimentos utilizando a excitação em 1064 nm utiliza-se a paranitroanilina (pNA), por ser um composto com o valor de β determinado em diferentes solventes e por diferentes técnicas [46], mais pode-se utilizar qualquer molécula que tenha o β bem determinado.

4.1.3 Aparato Experimental utilizado na determinação da primeira hiperpolarizabilidade das chalconas

A medida do HRS foi realizada no laboratório do Grupo de Fotônica do Instituto de Física de São Carlos. O aparato experimental (ver figura 4.1) utilizado foi o mesmo que o proposto por Frazen *et al.* [48], no qual a principal diferença em relação a técnica original do HRS proposta por Clays e Persoons [42] foi a utilização de um trem de pulsos. A fonte de excitação foi um laser Nd:YAG Q-switched e mode-locked, modelo Antares 76-S da Coherent, operando na frequência fundamental (1064 nm), que produz pulsos de 100 ps, em trens de pulsos contendo 30 pulsos (separados por 13 ns) a uma taxa de repetição de 300 Hz. Esses pulsos tem perfil espacial gaussiano e diâmetro de 5 mm. No caminho óptico há os seguintes elementos: um bloqueador de feixe (shutter) responsável por bloquear o feixe no intervalo das medidas, um polarizador (P) cuja finalidade é a ajustar a intensidade ideal para a realização da medida em cada composto específico, um divisor de feixe (BS) que desvia uma pequena fração do feixe para um detector que está conectado a um canal do osciloscópio. Adiante encontra-se uma lente (L_1) divergente utilizada para aumentar o diâmetro do feixe, a seguir tem um filtro (HPF) que impede a entrada de qualquer luz visível na caixa que contém a amostra e o sistema de coleta do sinal. A lente (L_2) é utilizada para colimar o feixe, enquanto que a lente (L_3) é utilizada para focalizar o feixe no centro da cubeta que contém a solução. A coleta do sinal do HRS é feita a 90° da incidência do feixe. Com o intuito de aumentar a coleta do sinal espalhado é colocado uma espelho M côncavo do lado oposto ao da fotomultiplicadora. Assim, o sinal óptico quando passa pela lente (L_4) é colimado e focalizado depois que passa pela lente (L_5), antes de chegar na fotomultiplicadora o sinal ainda passa por um filtro (BPF) que só permite a passagem da luz em 532 nm.

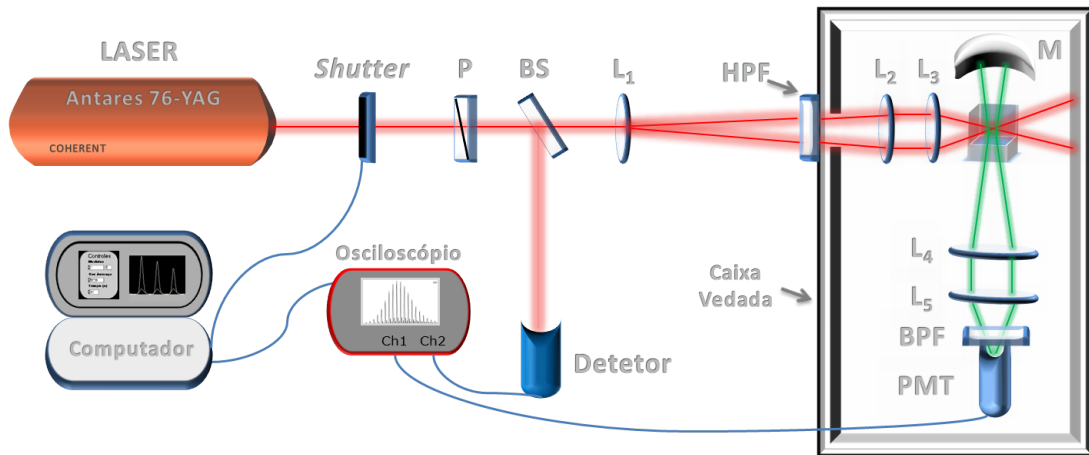


Figura 4.1 – Esquema do aparato experimental da técnica de espalhamento hiper-Rayleigh.

4.2 Varredura-Z

4.2.1 Introdução

A técnica de varredura-Z desenvolvida por Sheik-Bahae *et al.* [49, 50] tornou-se bastante utilizada por físicos que estudam a refração não linear. As vantagens desta técnica são a alta sensibilidade e o simples aparato experimental. Algumas técnicas mais antigas para a medida do índice de refração não linear, como a interferometria não linear [51], mistura degenerada de quatro ondas [52], rotação elipsoidal [53], apesar de serem altamente sensíveis necessitavam de um aparato experimental bastante complexo. Além disso, há também as medidas de distorção espacial do feixe [54], que além de apresentarem pouca sensibilidade exigiam uma análise detalhada da propagação do feixe no interior da amostra. O princípio de funcionamento desta técnica é transladar uma amostra ao longo do eixo de propagação de um feixe de laser focalizado numa região do espaço. Deste modo o material será excitado em cada posição z com uma intensidade diferente. A técnica de varredura-Z explora o efeito da autofocalização e da autodesfocalização sofrida por um feixe de laser de alta intensidade quando se propaga por um material fino. Desta forma a amostra comporta-se como uma lente fina que em cada posição z irá causar uma distorção diferente no perfil espacial do feixe do laser. A grosso modo o que a técnica de varredura-Z faz para o caso da refração não linear é analisar a distorção espacial sofrida pelo feixe como uma função da posição. Posteriormente a técnica de varredura-Z foi aplicada com poucas alterações para medir a absorção não linear [50]. A seguir iremos mostrar o aparato experimental para a técnica de varredura-Z convencional e a fundamentação teórica para os casos da refração e absorção não linear.

4.2.2 Aparato experimental da técnica de varredura-Z

O aparato experimental proposto por Sheik-Bahae *et al.* [50] para medir o índice de refração não linear utilizando a técnica de varredura-Z, está representado na figura 4.2. Muitas variantes desta técnica foram desenvolvidas, mas todas elas ainda conservam algumas características específicas do modelo original. A finalidade desta técnica é monitorar no campo distante a variação da transmitância de uma amostra como função da posição. Para isso, o sistema conta com um laser de perfil transversal gaussiano como fonte de excitação. Uma lente (L) convergente que focaliza o laser na região onde a amostra será transladada. No campo distante, isto é, uma distância muito maior que a distância focal, é colocado uma fenda circular (F) na qual só permitirá a passagem da parte central do feixe. Logo após a abertura há um detector que coleta toda a fração do feixe que passa pela fenda. O experimento conta ainda com um segundo detector (D2) usado para captar as variações de intensidade do laser e depois fazer a normalização dos resultados. No entanto, como o processo de varredura-Z é consideravelmente rápido, a flutuação de intensidade do laser durante a medida torna-se desprezível. Esse mesmo aparato pode ser utilizado para medir a absorção não linear, sendo necessário apenas a remoção da fenda. Provavelmente será preciso a adição de uma lente convergente para que seja possível o detector(D1) captar toda a luz que passa pela amostra.

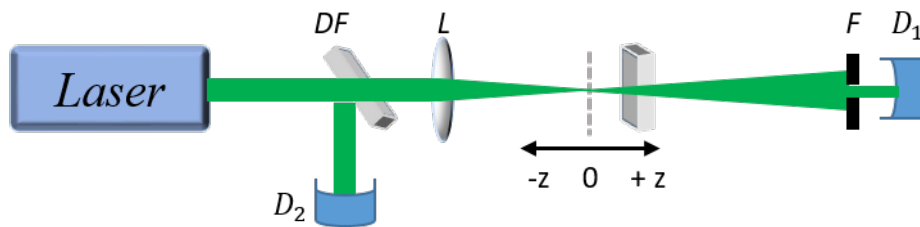


Figura 4.2 – Arranjo experimental utilizado na técnica de varredura-Z. DF: divisor de feixe; D1,D2: detectores, L: lente convergente e F: fenda com abertura circular.

Para compreendermos o funcionamento da técnica da varredura-Z, vamos descrever o processo de uma mediada. Vamos admitir o caso de um material com índice de refração não linear positivo ($n_2 > 0$). No trabalho de Sheik-Bahae [50] foi convencionado que a origem do sistema de coordenadas era no foco, que a região entre o foco e a lente era $-z$ e que a região entre o foco e a abertura seria $+z$. Começando a medida com a amostra numa posição $-z$, distante o necessário do foco para que o feixe não tenha intensidade suficiente para provocar efeitos não lineares (fig:3.5(a)). Logo este sinal é considerado como a transmitância unitária, $T(z) = 1$. Deslocando a amostra em direção ao foco, o aumento da intensidade começa a provocar na amostra um efeito de lente induzida. Como estamos considerando um meio com $n_2 > 0$ essa lente induzida será convergente. E como uma lente convergente antes do foco irá deslocar o foco para a região $-z$ (como mostrado na fig: 3.5(b)), consequentemente o feixe chegará na fenda

com um diâmetro maior, resultando numa diminuição da transmitância. Quando a amostra chega ao foco, a transmitância volta ser unitária, uma vez que uma lente fina no foco resulta numa mudança mínima no diâmetro do feixe observado no campo distante (fig: 3.5(c)). Quando a amostra passa para a região de $+z$, ela colima o feixe, resultando num aumento da transmitância (fig:3.5(d)).

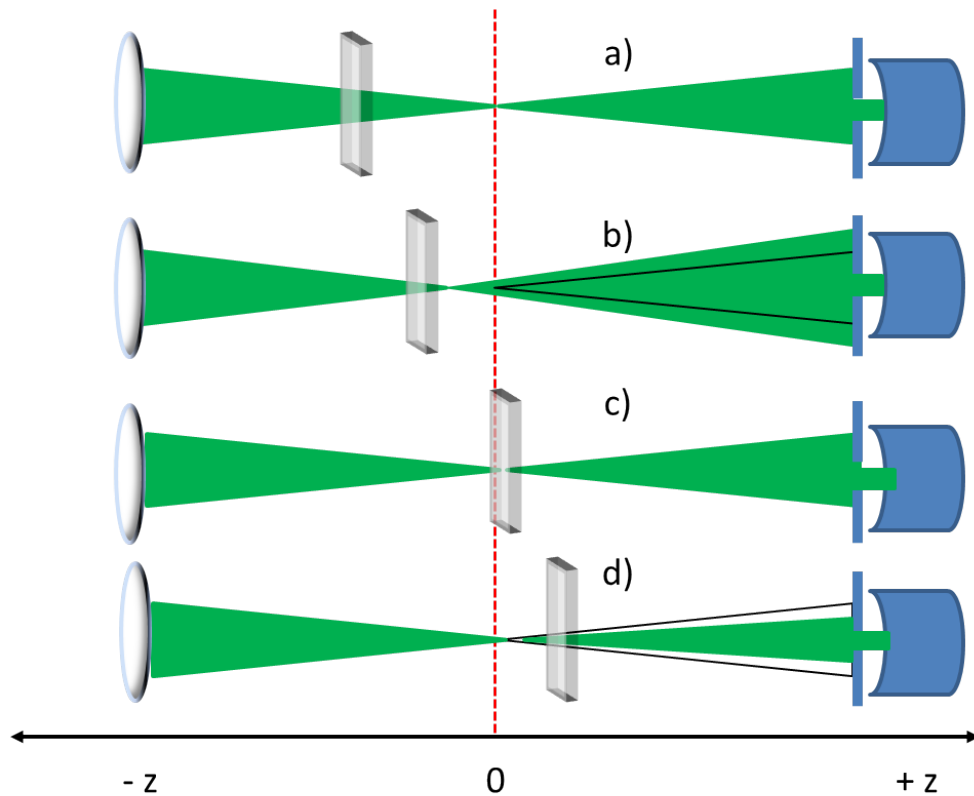


Figura 4.3 – Efeito de lente induzida devido ao índice de refração não linear positivo ($n_2 > 0$) da amostra para as posições, a) distante do foco, b) próxima do foco, c) no foco, d) depois do foco.

O resultado de uma curva de varredura-Z para um meio com $n_2 > 0$ terá um mínimo de transmitância pré-focal (vale), seguido de um máximo da transmitância pós-focal (pico). Para um material com $n_2 < 0$ a lente induzida será divergente, e o comportamento da curva será o oposto, como mostrado na figura 4.4. Assim, pela forma da curva de transmitância se determina a sinal da não linearidade, que é outra vantagem da técnica.

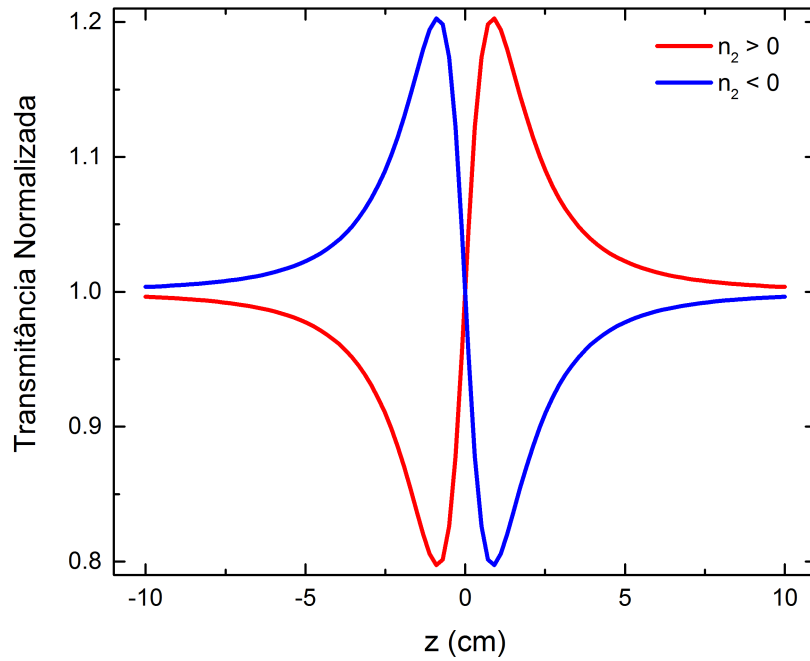


Figura 4.4 – Curva de varredura-Z característica da refração não linear.

4.2.3 Fundamentação teórica da varredura-Z

4.2.3.1 Refração não linear

Nesta seção iremos discutir os aspectos teóricos necessários para analisar os resultados obtidos numa medida de varredura-Z. Como abordado no trabalho de Sheik-Bahae [50], essa análise teórica pode ser aplicada para não linearidades de qualquer ordem, mas neste trabalho iremos abordar apenas o caso de não linearidades de terceira ordem. O campo elétrico de um feixe de laser com perfil transversal gaussiano e modo TEM_{00} propagando-se na direção $+z$, pode ser escrito como:

$$E(r, z, t) = E_0(t) \frac{w_0}{w(z)} \exp \left\{ -\frac{r^2}{w^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)} - i\phi(z, t) \right\} \quad (4.8)$$

onde

$$w^2(z) = w_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2} \right) \quad (4.9)$$

é o raio do feixe, e

$$R(z) = z \left(1 + \frac{z_0^2}{z^2} \right) \quad (4.10)$$

é, o raio de curvatura da frente de onda, $z_0 = kw_0^2/2$ é o parâmetro de Rayleigh, k é o vetor de onda e λ é o comprimento de onda da feixe, w_0 é o raio do feixe no foco e $E_0(t)$ é o campo elétrico no foco. O termo $e^{-i\phi(z,t)}$ contém todas as variações da fase radialmente uniformes. A intensidade do feixe é dada por:

$$I(z, r) = \frac{1}{2}n_0\epsilon_0c|E(z, r, t)|^2 = \frac{w_0^2}{w^2(z)}I_0\exp\left[-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right] \quad (4.11)$$

onde I_0 é a intensidade do feixe no foco ($z = r = 0$).

Uma consideração bastante importante é que a amostra seja fina o suficiente para que não ocorra variações no diâmetro do feixe devido a difração e a refração não linear. Essa consideração simplifica bastante o problema, de modo que a amplitude e a fase do campo elétrico podem ser modelados pelas equações do regime SVEA ("*Slowly Varying Envelope Aproximation*") , que são:

$$\frac{d\Delta\phi}{dz'} = \Delta n(I)k \quad (4.12)$$

e

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I)I \quad (4.13)$$

onde z' é o comprimento de propagação dentro da amostra, e $\alpha(I)$ é o coeficiente de absorção do material (que corresponde ao termo linear e os não lineares). Considerando que o meio possui não linearidade de terceira ordem e não absorve a luz do laser, as equações 4.12 e 4.13 podem ser resolvidas para calcular a variação de fase $\Delta\phi$ na superfície de saída da amostra que simplesmente segue a variação radial da intensidade incidente. Desta forma:

$$\Delta\phi(z, r, t) = \Delta\phi_0(z, t)\exp\left(-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right) \quad (4.14)$$

no qual

$$\Delta\phi_0(z, t) = \frac{\Delta\Phi_0(t)}{1 + \frac{z^2}{z_0^2}} \quad (4.15)$$

onde $\Delta\Phi_0(t)$ é denominado como deslocamento de fase no foco, dado por:

$$\Delta\Phi_0(t) = k\Delta n_0(t)L_{efe} \quad (4.16)$$

onde $L_{efe} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$ e α é o coeficiente de absorção linear do material. O campo elétrico na saída da amostra agora contém uma distorção de fase:

$$E_s(r, z, t) = E(r, z, t)e^{-\alpha L/2}e^{i\Delta\phi(z, r, t)}. \quad (4.17)$$

Utilizando o método da decomposição gaussiana e a lei das matrizes ABCD é possível mostrar que o campo elétrico no plano da abertura (fenda) é dado por:

$$E_a(r, t) = E(z, r = 0, t) e^{-\alpha L/2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_0(z, t)]^m}{m!} \frac{w_{m0}}{w_m} \exp\left(-\frac{r^2}{w_m^2} - \frac{ikr^2}{2R_m} + i\theta_m\right) \quad (4.18)$$

no qual:

$$w_{m0}^2 = \frac{w^2(z)}{2m+1} \quad (4.19)$$

$$d_m = \frac{kw_{m0}^2}{2} \quad (4.20)$$

$$w_m^2 = w_{m0}^2 \left[g^2 + \frac{d^2}{d_m^2} \right] \quad (4.21)$$

$$R_m = d \left[1 - \frac{g}{g^2 + d^2/d_m^2} \right]^{-1} \quad (4.22)$$

$$\theta_m = \tan^{-1} \left[\frac{d/d_m}{g} \right]. \quad (4.23)$$

A potência transmitida na fenda é obtida através da integral de $E_a(r, t)$, de modo que:

$$P_T(\Delta\Phi_0(t)) = c\epsilon_0 n_0 \pi \int_0^{r_a} |E_a(r, t)| r dr \quad (4.24)$$

onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo. Levando em conta a variação temporal do pulso, a transmitância $T(z)$ pode ser calculada por meio da relação:

$$T(z) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} P_T(\Delta\Phi_0(t)) dt}{S \int_{-\infty}^{\infty} P_i(t) dt} \quad (4.25)$$

no qual $P_i(t) = \pi w_0^2 I_0(t)/2$ é a potência total a incidir na amostra e $S = 1 - \exp\left(-\frac{2r_a^2}{w_a^2}\right)$ é a razão entre potência transmitida pela fenda com a potência total, e w_a é o raio do feixe na fenda. O valor de S é um parâmetro importante nas medidas de varredura-Z, pois se ele for consideravelmente grande, torna-se complicado ou até impossível detectar as variações de $T(z)$.

Quando $|\Delta\phi_0|$ é muito pequeno, o pico e o vale são equidistantes do foco, no caso de não linearidades de terceira ordem esse valor é de aproximadamente $0,86z_0$. Desta forma a distância, entre o pico e o vale, é dada por:

$$\Delta Z_{PV} = 1,7z_0. \quad (4.26)$$

Outro dado que pode ser extraído de uma curva de varredura-Z é a distância entre a transmitância normalizada no pico e no vale (ΔT_{PV}). Quando $|\Delta\phi_0| \leq \pi$, (ΔT_{PV}) é dado por:

$$\Delta T_{PV} = 0,406(1 - S)^{0,25}|\Delta\phi_0| \quad (4.27)$$

como $\Delta\phi_0 = kn_2I_0L_{efe}$, logo n_2 poderá ser determinado da seguinte forma:

$$n_2 = \frac{\Delta T_{PV}\lambda}{0,406(1 - S)^{0,25}2\pi L_{efe}I_0}. \quad (4.28)$$

Uma outra forma de calcular n_2 é por meio de ajuste teórico dos dados experimentais. Para isso, utiliza-se a condição que quando ($|\Delta\phi_0| < 1$) e $d \gg z_0$, a expressão 4.25, torna-se:

$$T(z, \Delta\phi_0) = 1 + \frac{4\Delta\phi_0x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \quad (4.29)$$

onde $x = z/z_0$.

4.2.4 Absorção não linear

Nesta seção faremos a discussão da técnica da varredura-Z para a realização de medidas de absorção não linear. A partir do momento que a fenda é removida (ou totalmente aberta) a técnica torna-se insensível a refração não linear. Na absorção não linear toda a luz que atravessa a amostra deve ser coletada, ao contrário do que acontecia na refração não linear. Geralmente a curva de varredura-Z para a absorção não linear é simétrica em relação ao foco, no qual apresenta um mínimo de transmitância (absorção multifotônica e absorção saturada reversa) ou um máximo de transmitância (absorção saturada). Na figura 4.5 temos as curvas características para a absorção de dois fótons, saturada e saturada reversa.

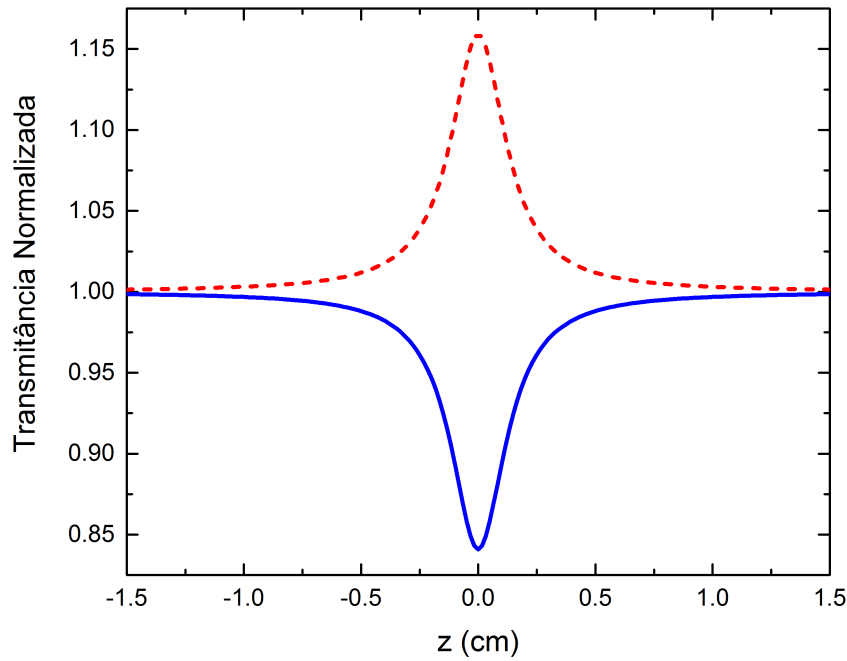


Figura 4.5 – Curvas de varredura-Z devido a não linearidades absorcivas. A curva pontilhada é referente a saturação da absorção, enquanto que linha sólida é relativa a absorção multifotônica e absorção saturada reversa.

4.2.4.1 Absorção de dois fótons

Nesta seção iremos apresentar a descrição matemática para obter a expressão da transmissão de uma amostra quando submetida a uma medida de varredura-Z com fenda aberta. O coeficiente de absorção de um material que quando interage com um feixe de laser de alta intensidade absorve dois fótons, é dado por:

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \alpha_2 I \quad (4.30)$$

sendo que α_0 é o coeficiente de absorção linear (um fóton), α_2 é o coeficiente de absorção de dois fótons. Podemos substituir $\alpha(I)$ na equação 4.13, para calcularmos a intensidade em qualquer posição do eixo z . Considerando uma amostra de comprimento L , a intensidade na saída da amostra será:

$$I_s(z, r, t) = \frac{I(z, r, t)e^{-\alpha_0 L}}{1 + q_0(z, r, t)} \quad (4.31)$$

onde $q_0(z, r, t) = \alpha_2 I(z, r, t)L_{efe}$. Substituindo a equação 4.31 na equação 4.12 e integrando encontramos que a variação de fase na saída de uma amostra de comprimento L é dada por:

$$\Delta\phi(z, r, t) = \frac{kn_2}{\alpha_2} \ln [1 + q(z, r, t)] \quad (4.32)$$

Como estamos tratando de uma medida de varredura-Z absorciva, a potência total transmitida é dada pela integral da equação 4.31.

$$P(z, t) = \int_0^\pi \int_0^\infty \frac{I(z, r, t)e^{-\alpha_0 L}}{1 + q_0(z, r, t)} r dr d\phi \quad (4.33)$$

Resolvendo, temos que:

$$P(z, t) = P_i(t)e^{-\alpha_0 L} \frac{\ln[1 + q_0(z, t)]}{q_0(z, t)} \quad (4.34)$$

onde $P_i(t) = \pi w_0^2 I_0(t)/2$ é a potência incidente na amostra, e

$$q_0(z, t) = \frac{\alpha_2 I_0(t) L_{efe}}{1 + \frac{z^2}{z_0^2}}. \quad (4.35)$$

Substituindo a equação 4.34 na equação 4.25 e considerando pulso temporalmente gaussiano temos que a transmitância é dada por:

$$T(z, S = 1) = \frac{1}{\sqrt{\pi} q_0(z, 0)} \int_{-\infty}^{\infty} \ln [1 + q_0(z, 0)e^{-t^2}] dt \quad (4.36)$$

Quando o $|q_0| < 1$, o argumento dessa integral pode ser expandido em série de Taylor, e dessa forma temos que:

$$T(z, S = 1) = \frac{1}{\sqrt{\pi} q_0(z, 0)} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n [q_0(z, 0)e^{-t^2}]^n}{n+1} dt \quad (4.37)$$

resolvendo essas integrais encontramos que:

$$T(z, S = 1) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z, 0)]^n}{(n+1)^{3/2}}. \quad (4.38)$$

4.2.5 Aparato de varredura-Z utilizado no experimento com as chalconas

As medidas de absorção de dois fótons realizadas nas chalconas foram feitas no laboratório do Grupo de Fotônica do Instituto de Física de São Carlos. Na figura 4.6, temos a

representação do aparato experimental utilizado neste trabalho. A fonte de excitação utilizada foi um laser Ti:safira da marca Clark-MXR, emitindo pulsos em 775 nm com largura temporal de 150 femtossegundos a uma taxa de repetição de 1 kHz. Esses pulsos bombeiam um OPO que permite a sintonização na faixa de 460 a 2000 nm. O feixe na saída do OPO não era perfeitamente gaussiano (TEM_{00}) e dessa forma foi preciso utilizar um filtro espacial para melhorar o perfil espacial do feixe eliminando os modos espúrios. Após ser filtrado, uma pequena fração do feixe era desviada por um divisor de feixe para um detector que estava conectado a um canal do osciloscópio servindo de referência para remover o ruído da intensidade do laser. A parte do feixe não desviada, era focalizada por uma lente convergente de 15 cm de distância focal. Dessa forma a amostra era colocada num transladador, e então transladada em torno do foco no eixo z . Após passar pela amostra o sinal era todo coletado e medido por um segundo detector.

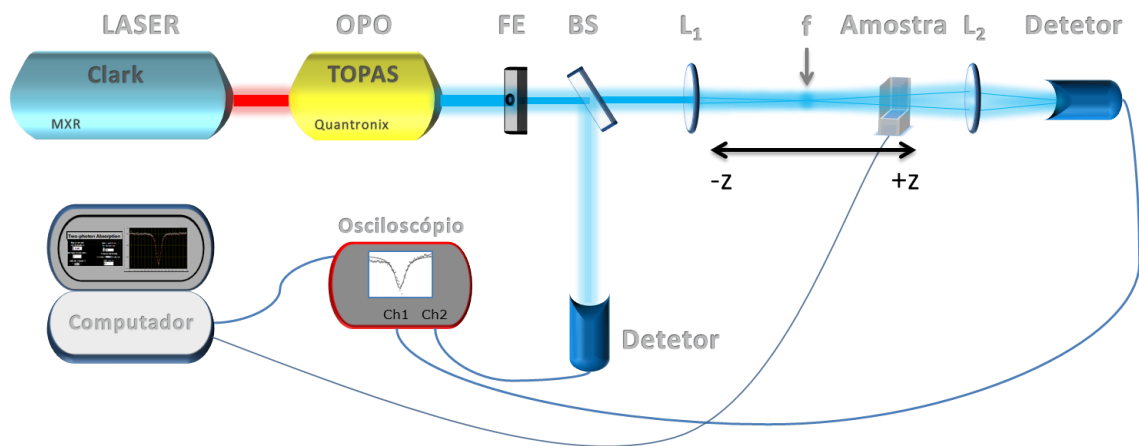


Figura 4.6 – Aparato experimental da varredura-Z utilizado para medir a absorção de dois fótons.

Durante este trabalho chegamos a montar um sistema de varredura-Z em nosso laboratório, semelhante ao descrito anteriormente. A grande diferença estava na fonte de excitação que utilizávamos um laser de Nd:YAG modelo Vibrant 355 II da marca Opotek. Este laser emite o segundo harmônico em 532 nm com largura temporal de 5 ns a uma taxa de repetição de 10 Hz. Porém devido a um problema com o transladador não conseguimos realizar as medidas de ONL nas chalconas.

5 Resultados

5.1 Primeira hiperpolarizabilidade

As medidas da primeira hiperpolarizabilidade para as três chalconas foram realizadas por meio da técnica do HRS, utilizando o aparato experimental proposto por Franzen *et al.* [46] descrito na seção 4.1.3. Foi utilizado o MRE, no qual o material de referência foi a paranitoanilina (pNA). Todas as amostras foram dissolvidas em metanol numa concentração inicial de $3,01 \times 10^{19}$ moléculas/cm³ e posteriormente realizamos quatro diluições. Essas concentrações subsequentes a primeira, foram calculadas a partir dos espectros de UV-Vis obtidos tanto para a concentração conhecida quanto para as desconhecidas. Antes de realizar as medidas, todas as soluções foram filtradas utilizando filtros Millipore com orifícios de $0,25 \mu\text{m}$ para garantir que a solução fosse homogênea, e assim, evitar o espalhamento proveniente de impurezas. Como podemos observar na figura 5.1, as medidas de HRS para as moléculas apresentam um comportamento quadrático do sinal de HRS em relação a intensidade da luz incidente.

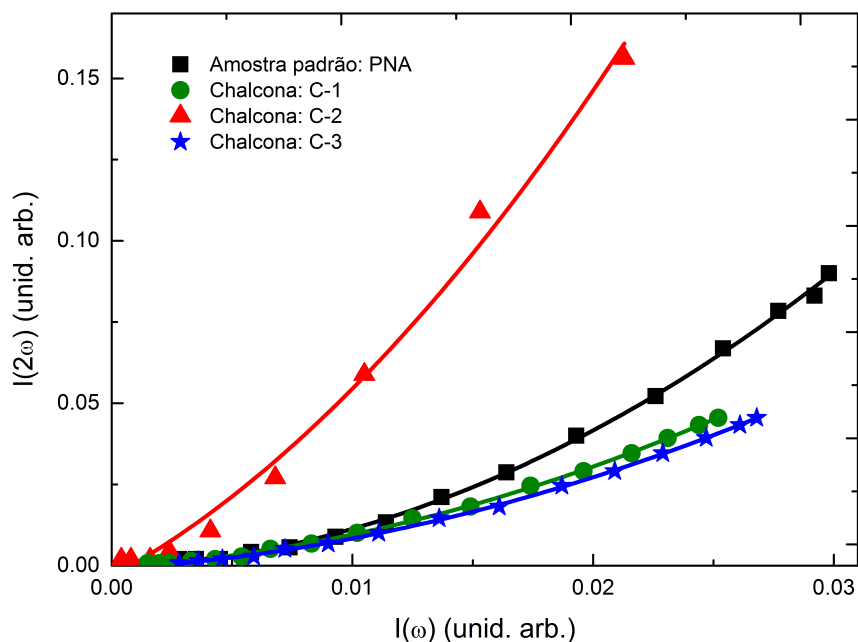


Figura 5.1 – Sinal de HRS das chalconas e da pNA em função das intensidade incidente. As linhas sólidas representam o ajuste teórico.

Na figura 5.2 temos o gráfico de $I_{2\omega}/I_{\omega}^2$ em função da concentração, para as chalconas

e a pNA, onde podemos observar a dependência linear do coeficiente quadrático médio com a concentração. Utilizando as inclinações das retas do gráfico da figura 5.2, a equação 4.7 e o valor de β da pNA encontrado na literatura, podemos calcular o valor de β experimental para a pNA. Após obtermos o valor de β experimental para pNA, podemos por meio de procedimento análogo obter a primeira hiperpolarizabilidade das chalconas. Vale ressaltar que as moléculas não absorvem no comprimento de onda do segundo harmônico (532 nm) e dessa forma não é preciso fazer as correções devido a absorção linear [47]. Na tabela 5.1 temos os valores obtidos para as chalconas estudadas neste trabalho. É importante mencionar que o valor de β para a pNA obtido na literatura foi de $24,3 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{statcoulomb}$, ou simplesmente $24,3 \times 10^{-30} \text{ esu}$ ¹.

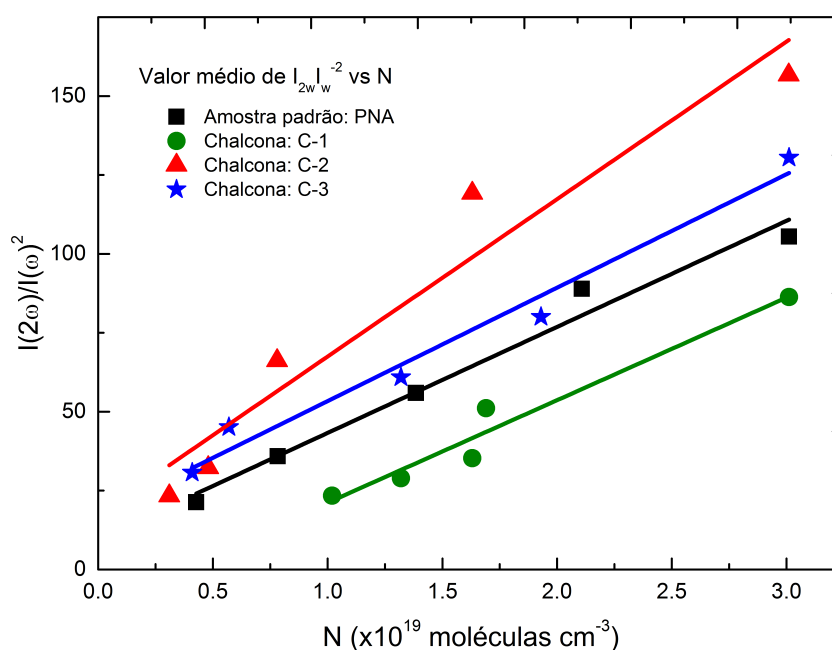


Figura 5.2 – Gráfico dos coeficientes quadráticos em função da densidade molecular para as chalconas e a pNA. As linhas sólidas representam os ajustes lineares nos pontos experimentais.

Tabela 5.1 – Resultado da primeira hiperpolarizabilidade das chalconas.

Cromóforo	$\beta (\times 10^{-30} \text{ esu})$
chalcona C-1	25,4
chalcona C-2	31,6
chalcona C-3	26,8
paranitroanilina (pNA)	25,9

¹ Frequentemente em óptica não linear as grandezas representadas no sistema gaussiano de unidades acabam tendo suas unidades abreviadas para "esu".

Como reportado na literatura, as moléculas com maiores hiperpolarizabilidades, são aquelas que possuem uma cadeia conjugada com um grupo doador de elétrons numa extremidade e um grupo aceitador na outra (D- π -A) [44]. A consequência desses grupos doadores e aceitadores é que eles promovem um deslocamento assimétrico da carga da molécula, equiparando a um campo externo aplicado. Deste modo, o momento de dipolo dessas moléculas costuma ser grande, devido a distância em que a carga é deslocada [44]. Como as moléculas do nosso estudo não apresentam longas cadeias conjugadas e nem a estrutura D- π -A, logo não esperamos valores altos para a primeira hiperpolarizabilidade. Porém, nossos resultados mostram que a primeira hiperpolarizabilidade das chalconas foi da mesma ordem de grandeza que o da pNA. O que observamos destes resultados é que a chalcona C-2 apresentou o maior valor de β entre as moléculas em estudo. Atribuímos esse aumento da não linearidade microscópica ao fato dela possuir um grupo doador ligado a sua estrutura, que pode ter aumentado a assimetria da molécula. Por outro lado, a chalcona C-3, possui dois grupos doadores ligados a sua estrutura e mesmo assim apresentou uma resposta menor que a chalcona C-2, nesse caso os substituintes não foram muito efetivos para a assimetria da molécula.

5.2 Absorção de dois fótons

5.2.1 Introdução

As medidas da absorção de dois fótons foram realizadas utilizando o aparato experimental descrito na seção 4.2.5. As moléculas foram dissolvidas em metanol a uma concentração de $3,01 \times 10^{19}$ moléculas/cm³ e então submetidas as medidas de varredura-Z. As medidas foram realizadas na região da transparência das molécula, ou seja, no regime não ressonante variando de 480 a 790 nm, com um passo de 10 nm. Como vimos no capítulo 2, há uma relação direta entre a seção de choque da A2F e o coeficiente da A2F. Desta forma para determinar σ_2 , precisamos descobrir o valor de α_2 , visto que as outras variáveis já são conhecidas. Uma curva de varredura-Z no caso absorcivo nos fornece a transmitância em função da posição, no qual é descrito pela equação 4.38. Como $T(z)$ é uma função que depende do coeficiente de absorção de dois fótons e de mais algumas outras variáveis, então podemos determinar α_2 por meio de um ajuste e consequentemente calcularmos σ_2 .

Na figura 5.3 temos um exemplo dos resultados obtidos com a técnica de varredura-Z. Os pontos representam os valores experimentais da transmitância para vários comprimentos de onda de excitação na chalcona C-1. As linhas sólidas representam o ajuste realizado para determinar o valor do coeficiente da absorção de dois fótons. Seguindo esse mesmo procedimento para todas as curvas de varredura-Z das três chalconas, conseguimos obter os espectros da A2F das moléculas. Na figura 5.4 temos os espectros da absorção linear (curvas pontilhadas) e da seção de choque da A2F.

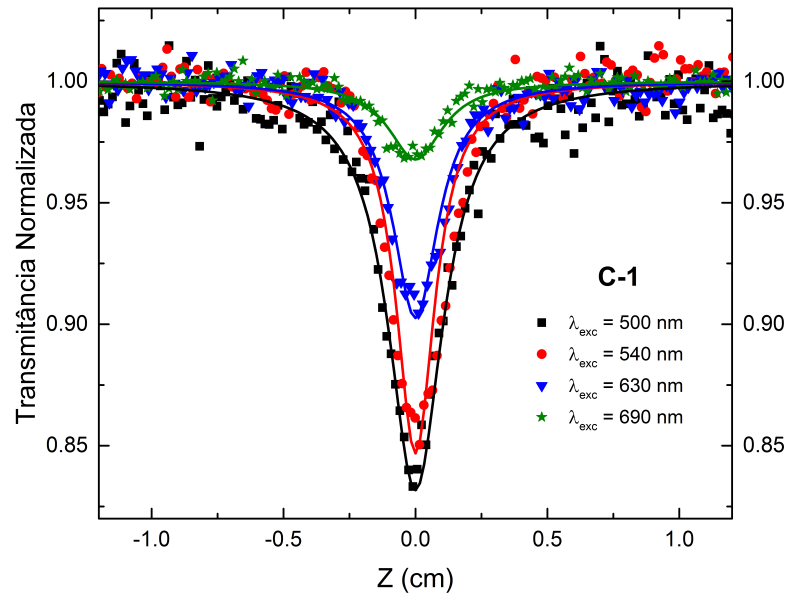


Figura 5.3 – Curvas de varredura-Z para alguns comprimentos de onda de excitação na chalcona C-1.

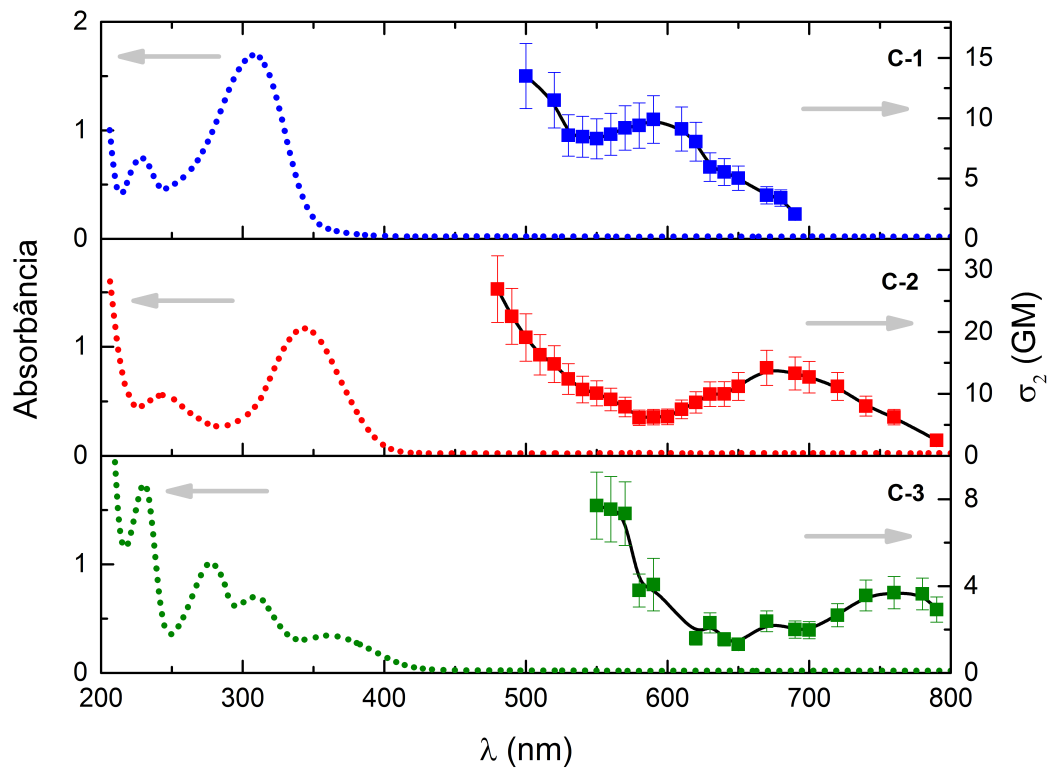


Figura 5.4 – Valores das seções de choque da A2F degenerada em função do comprimento de onda para as chalconas. A linha contínua é apenas um guia para os olhos.

Os espectros da A2F mostram que a seção de choque da A2F das chalconas possui grande dependência com a posição da banda $\pi \rightarrow \pi^*$. Quando o comprimento de onda usado na excitação corresponde ao dobro do pico da banda $\pi \rightarrow \pi^*$ os valores da seção de choque torna-se mais elevados. Comparando os resultados da seção de choque da A2F das chalconas em estudo, podemos fazer algumas considerações. A chalcona C-2 apresentou resultados superiores aos da C-1, podemos atribuir isso, ao fato dela possuir um grupo metoxila (OCH_3) na posição quatro do anel B. Esse grupo (OCH_3), doa um par de elétrons livres por efeito de ressonância ao sistema de elétrons π que está situado entre o anel B e carbonila. Por outro lado notamos que a chalcona C-3 que possui dois substituintes (doadores de elétrons), uma hidroxila (OH) e uma metoxila (OCH_3), nas posições três e quatro do anel B, apresentou os menores valores para a seção de choque da A2F. Atribuímos essa redução na resposta não linear, ao fato que o par de elétrons livres doado pela hidroxila, fica restrito ao anel aromático, enquanto que o par doado pela metoxila consegue se locomover do anel até a carbonila. Dessa forma temos um efeito de "competição" entre os elétrons π no anel B resultando numa condição desfavorável ao efeito não linear de terceira ordem estudado neste trabalho.

5.2.2 Análise das seções de choque da A2F utilizando o modelo do SOS

Nesta seção iremos apresentar o ajuste da seção de choque da A2F utilizando o método do SOS. Para isso, iremos utilizar uma extensão do caso da expressão 2.89 no qual considera a existência de dois estados finais (f_1 e f_2) [34, 55]. Dessa forma temos que:

$$\sigma_2(\nu) = \frac{4}{5\pi} \frac{(2\pi)^4}{(ch)^2} \frac{\nu^2}{(\nu_{0j} - \nu)^2 + \Gamma_{0j}^2} \left[\frac{|\mu_{01}|^2 \Delta\mu_{01}^2 \Gamma_{01}}{(\nu_{01} - 2\nu)^2 + \Gamma_{01}^2} + \frac{|\mu_{12}|^2 |\mu_{01}|^2 \Gamma_{02}}{(\nu_{02} - 2\nu)^2 + \Gamma_{02}^2} \right] \quad (5.1)$$

em que $\Delta\mu_{01} = \mu_{11} - \mu_{00}$, sendo que μ_{11} é o momento de dipolo permanente do primeiro estado excitado e μ_{00} é o momento de dipolo permanente do estado fundamental. A maioria dos parâmetros espectroscópios da expressão 5.1 foram obtidos a partir do espectro de absorção linear das respectivas moléculas, reduzindo assim o número de parâmetros ajustáveis. Os valores de ν_{0n} e Γ_{0n} estão relacionados com os centro e a largura a meia altura das bandas, respectivamente. Apenas $\Delta\mu_{01}^2$ e $|\mu_{12}|^2$ foram tratados como parâmetros de ajuste, visto que μ_{01} também pode ser determinado a partir do espectro de absorção linear, seguindo o mecanismo da força do oscilador. A força do oscilador da absorção de um fóton, é dada por:

$$f_{01} = \frac{8\pi^2}{3} \frac{m}{e^2 h} \nu_{01} |\mu_{01}|^2 \quad (5.2)$$

sendo que m é a massa do elétron, e é a carga do elétron e ν_{01} é a frequência da transição eletrônica. A força do oscilador teórica é diretamente relacionada com a integral da banda de absorção:

$$f_{01} = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (5.3)$$

no qual α é o coeficiente de absorção linear em cm^{-1} , ν é a frequência em Hz e N é a concentração de amostra em moléculas/ cm^3 .

Na figura 5.5 temos os espectros da seção de choque da A2F das chalconas C-1 e C-2, ajustados com o modelo do SOS. Para o ajuste da chalcona C-1 as frequências utilizadas foram $\nu_{01} = 9,69 \times 10^{14} Hz$ e $\nu_{02} = 1,31 \times 10^{15} Hz$, enquanto que as constantes de amortecimento foram $\Gamma_{01} = 8,10 \times 10^{13} Hz$ e $\Gamma_{02} = 1,05 \times 10^{14} Hz$. Já para a chalcona C-2, os parâmetros espectroscópicos utilizados foram: $\nu_{01} = 8,73 \times 10^{14} Hz$, $\nu_{02} = 1,24 \times 10^{15} Hz$, $\Gamma_{01} = 6,41 \times 10^{13} Hz$ e $\Gamma_{02} = 1,61 \times 10^{14} Hz$. Vale ressaltar que a chalcona C-3 além de apresentar baixos valores para a seção de choque da A2F, não foi possível ajustar o espectro com o SOS. Na tabela 5.2 temos os valores dos momentos de dipolo da transição obtidos experimentalmente.

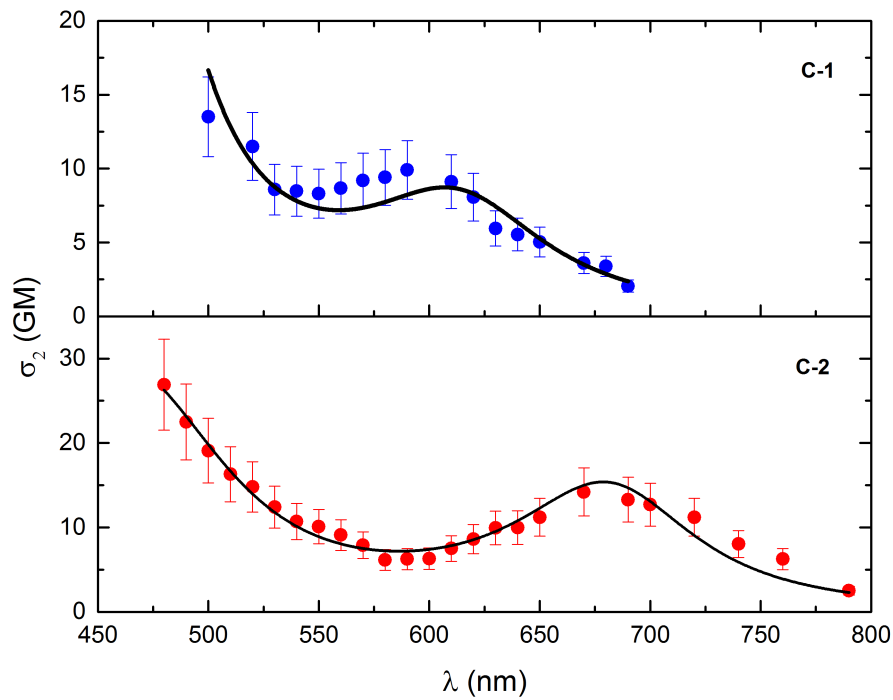


Figura 5.5 – Espectros da seção de choque da A2F da chalcona C-1 e C-2. A linha sólida corresponde ao ajuste do SOS.

Tabela 5.2 – Momentos de dipolo da chalcona C-1 e C-2. Todos os valores estão em Debyes (D).

Cromóforo	μ_{01}	μ_{12}	$\Delta\mu_{01}$
chalcona C-1	6,24	5,69	3,93
chalcona C-2	3,38	7,62	8,80

6 Conclusões

Neste trabalho apresentamos o estudo das propriedades ópticas lineares e não lineares de moléculas orgânicas da família das chalconas. Uma dessas moléculas corresponde a estrutura básica das chalconas, enquanto que as outras possuem substituintes. Dessa forma, investigamos a influência desses grupos nas propriedades ópticas das amostras.

As primeiras medidas realizadas foram as de absorção óptica. Elas revelam que os substituintes provocam alterações no espectro de absorção das moléculas. Para a chalcona C-2 observamos um deslocamento batocrômico nas duas bandas, enquanto que na chalcona C-3 houve o desdobramento da banda menos energética. Essas alterações no espectro de absorção ocorrem devido ao fato dos substituintes provocarem modificações na conjugação do material, ocasionando mudanças na diferença de energia entre os orbitais moleculares.

As medidas de primeira hiperpolarizabilidade foram realizadas com a técnica do HRS, utilizando o método da referência externa. O cromóforo utilizado foi a paranitroanila (PNA), que é um composto bastante utilizado e que tem valores estabelecidos na literatura para diferentes solventes e para o comprimento de onda utilizado neste trabalho. Os resultados indicam que a primeira hiperpolarizabilidade das chalconas foi da mesma ordem de grandeza da PNA. Constatamos que as chalconas C-2 e C-3 apresentaram valores de β superiores ao da C-1. Atribuímos esse aumento da resposta não linear, a assimetria provocada pelos substituintes dessas moléculas.

Os espectros da A2F foram obtidos a partir da técnica de varredura-Z no regime de femtossegundos. Eles revelam que as chalconas não possuem uma elevada seção de choque, no entanto, isso já era esperado devido ao fato delas não terem um sistema de elétrons π muito grande. Os resultados revelam que o efeito da A2F é mais acentuado na chalcona C-2. Atribuímos essa maior resposta da chalcona C-2, a existência da metoxila na posição quatro do anel B. Nessa posição a metoxila doa um par de elétrons livres para o anel aromático. Estes elétrons conseguem se locomover do anel até a carbonila, aumentando dessa forma a deslocalização eletrônica.

Diante dos resultados obtidos, concluímos que nossos objetivos foram alcançados de maneira satisfatória. Como trabalhos futuros sugerimos a realização deste estudo em moléculas com outros substituintes e o crescimento de cristais de chalconas.

Referências

- [1] MAIMAN, T. H. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, v. 187, n. 4736, p. 493–494, 1960.
- [2] FRANKEN, P. A. et al. Generation of optical harmonics. *Phys. Rev. Lett.*, v. 7, n. 4, p. 118–119, 1961.
- [3] POWERS, P. *Fundamentals of Nonlinear Optics*. [S.l.]: Taylor & Francis, 2011.
- [4] BOYD, G. T. Applications requirements for nonlinear-optical devices and the status of organic materials. *J. Opt. Soc. Am. B*, v. 6, p. 685–692, 1989.
- [5] GURZADYAN, G.; DMITRIEV, V.; NIKOGOSYAN, D. *Handbook of nonlinear optical crystals*. [S.l.]: Springer, 1999.
- [6] SHETTIGAR, S. et al. Studies on third-order nonlinear optical properties of chalcone derivatives in polymer host. *Optical Materials*, v. 30, p. 1297 – 1303, 2008.
- [7] PRASAD, A. A. et al. Optical, vibrational, nbo, first-order molecular hyperpolarizability and hirshfeld surface analysis of a nonlinear optical chalcone. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 140, p. 311 – 327, 2015.
- [8] THANIGAIMAIA, K. et al. A new chalcone structure of (e)-1-(4-bromophenyl)-3-(naphthalen-2-yl)prop-2-en-1-one: Synthesis, structural characterizations, quantum chemical investigations and biological evaluations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 149, p. 90 – 102, 2015.
- [9] POORNESH, P. et al. Nonlinear optical studies on 1,3-disubstituent chalcones doped polymer films. *Optical Materials*, v. 31, p. 854–859, 2009.
- [10] KIRAN, A. J. et al. Designing novel chalcone single crystals with ultrafast nonlinear optical responses and large multi-photon absorption coefficients. *Current Applied Physics*, v. 10, p. 1290 – 1296, 2010.
- [11] BUTCHER, P. N.; COTTER, D. *The Elements of Nonlinear Optics*. First edition. Cambridge: Cambridge University Press, 1990.
- [12] NALWA, H.; MIYATA, S. *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*. [S.l.]: Taylor & Francis, 1996.
- [13] JACKSON, J. D. *Classical Electrodynamics*. Third edition. [S.l.]: Wiley, 1998.
- [14] ZILIO, S. C. *Óptica Moderna: Fundamentos e Aplicações*. [S.l.]: Instituto de Física de São Carlos, 2009.
- [15] BOYD, R. W. *Nonlinear Optics*. Third edition. New York: Academic Press, 2008.
- [16] THORNTON, S. T.; MARION, J. B. *Classical Dynamic of Particules and Systems*. Fifth edition. [S.l.]: Thomson, 2003.

- [17] SAKURAI, J. *Advanced Quantum Mechanics—Another Issue*. [S.l.]: Addison-Wesley Publishing Company, 1967.
- [18] ROTTWITT, K.; TIDEMAND-LICHTENBERG, P. *Nonlinear Optics: Principles and Applications*. [S.l.]: CRC Press, 2014.
- [19] DRIGGERS, R. *Encyclopedia of Optical Engineering: Las-Pho*. [S.l.]: CRC Press, 2003.
- [20] SIEGMAN, A. E. *Lasers*. [S.l.]: University Science Books, 1986.
- [21] BONI, L. D. *Propriedades ópticas de tetrâmeros de anilina em solução*. Dissertação (Mestrado) — Instituto de Física de São Carlos, USP, 2000. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/76/76131/tde-12062008-152417/pt-br.php>>.
- [22] STEGEMAN, G.; STEGEMAN, R. *Nonlinear Optics: Phenomena, Materials and Devices*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2012.
- [23] SUTHERLAND, R. *Handbook of Nonlinear Optics*. second edition. [S.l.]: Taylor & Francis, 2003.
- [24] SHEN, Y. *The principles of nonlinear optics*. [S.l.]: Wiley-Interscience, 2003.
- [25] KAISER, W.; GARRETT, C. G. B. Two-photon excitation in $\text{CaF}_2: \text{Eu}^{2+}$. *Phys. Rev. Lett.*, v. 7, p. 229 – 231, 1961.
- [26] STRICKLER, J. H.; WEBB, W. W. Two-photon excitation in laser scanning fluorescence microscopy. *Proc. SPIE*, v. 1398, p. 107–118, 1991.
- [27] PARTHENOPOULOS, D. A.; RENTZEPIS, P. M. Three-dimensional optical storage memory. *Science*, v. 245, p. 843–845, 1989.
- [28] STRICKLER, J. H.; WEBB, W. W. Three-dimensional optical data storage in refractive media by two-photon point excitation. *Opt. Lett.*, v. 16, p. 1780–1782, 1991.
- [29] DENK, J. S. W.; WEBB, W. Two-photon laser scanning fluorescence microscopy. *Science*, v. 248, p. 73–76, 1990.
- [30] TUTT, L. W.; BOGGESE, T. F. A review of optical limiting mechanisms and devices using organics, fullerenes, semiconductors and other materials. *Progress in Quantum Electronics*, v. 17, p. 299 – 338, 1993.
- [31] SPERBER, P.; PENZKOFER, A. two-photon absorption dynamics of rhodamine dyes. *Optical and Quantum Electronics*, v. 18, p. 381–401, 1986.
- [32] XU, C.; WEBB, W. W. Multiphoton excitation of molecular fluorophores and nonlinear laser microscopy. In: *Topics in Fluorescence Spectroscopy*. [S.l.]: Springer US, 2002. v. 5, p. 471–540.
- [33] BONI, L. D. *Não linearidades ópticas em azocompostos*. Tese (Doutorado) — Instituto de Física de São Carlos, USP, 2004. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/76/76131/tde-16032005-102425/pt-br.php>>.
- [34] KAMADA, K. et al. Two-photon absorption properties of symmetric substituted diacetylene: drastic enhancement of the cross section near the one-photon absorption peak. *Chemical Physics Letters*, v. 372, p. 386 – 393, 2003.

- [35] BIRGE, R. R.; PIERCE, B. M. A theoretical analysis of the two-photon properties of linear polyenes and the visual chromophores. *The Journal of Chemical Physics*, v. 70, p. 165–178, 1979.
- [36] DHAR, D. N. *The chemistry of chalcones and related compounds*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1981.
- [37] RAO, Y. K.; FANG, S.-H.; TZENG, Y.-M. Differential effects of synthesized oxygenated chalcone derivatives: modulation of human cell cycle phase distribution. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, v. 12, p. 2679 – 2686, 2004.
- [38] KIRAN, M. S. et al. Second- and third-order nonlinear optical properties of bis-chalcone derivatives. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 290, p. 38 – 42, 2014.
- [39] CHEN, J. et al. Investigation of third-order nonlinear optical properties of nndc-doped pmma thin films by z-scan technique. *Applied Physics A*, v. 105, p. 723–731, 2011.
- [40] YADAV, L. *Organic Spectroscopy*. First edition. [S.l.]: Springer Netherlands, 2013.
- [41] MABRY, T. J.; MARKHAM, K. R.; B. THOMAS, M. *The Systematic Identification of Flavonoids*. [S.l.]: Springer, 1970.
- [42] CLAYS, K. et al. Second-order nonlinear optics in isotropic liquids: Hyper-rayleigh scattering in solution. *Journal of Molecular Liquids*, v. 67, p. 133 – 155, 1995.
- [43] CLAYS, K.; PERSONS, A. Hyper-Rayleigh scattering in solution. *Phys. Rev. Lett.*, v. 66, p. 2980–2983, 1991.
- [44] BOSSHARD, C. et al. *Organic Nonlinear Optical Materials*. [S.l.]: Taylor & Francis, 2001.
- [45] TERHUNE, R. W.; MAKER, P. D.; SAVAGE, C. M. Measurements of nonlinear light scattering. *Phys. Rev. Lett.*, v. 14, p. 681–684, 1965.
- [46] FRANZEN, P. L. *Desenvolvimento e aplicação da técnica de espalhamento hiper-Rayleigh com trem de pulsos*. Tese (Doutorado) — Instituto de Física de São Carlos, USP, 2008. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/76/76131/tde-02072009-103350/pt-br.php>>.
- [47] JUNIOR, J. J. R. *Estudo de propriedades óptica não-lineares de aminoácidos*. Tese (Doutorado) — Instituto de Física de São Carlos, USP, 2003. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/76/76132/tde-24012008-083441/pt-br.php>>.
- [48] FRANZEN, P. L.; MISOGUTI, L.; ZILIO, S. C. Hyper-Rayleigh scattering with picosecond pulse trains. *Appl. Opt.*, v. 47, p. 1443–1446, 2008.
- [49] SHEIK-BAHAE, M.; SAID, A. A.; STRYLAND, E. W. V. High-sensitivity, single-beam n_2 measurements. *Opt. Lett.*, v. 14, n. 17, p. 955–957, 1989.
- [50] SHEIK-BAHAE, M. et al. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, v. 26, n. 4, p. 760–769, 1990.
- [51] WEBER, M. J.; MILAM, D.; SMITH, W. L. Nonlinear refractive index of glasses and crystals. *Optical Engineering*, v. 17, p. 463 – 463, 1978.

- [52] FRIBERG, S. R.; SMITH, P. W. Nonlinear optical glasses for ultrafast optical switches. *IEEE J. Quantum Electron*, QE-23, p. 2089 – 2094, 1987.
- [53] WYOUNG, A. Ellipse rotation studies in laser host materials. *IEEE J. Quantum Electron*, QE-9, p. 1064 – 1069, 1973.
- [54] WILLIAMS, W. E.; SOILEAU, M. J.; STRYLAND, E. W. V. Optical switching and n_2 measurements in CS_2 . *Opt. Commun*, v. 50, p. 256 – 260, 1984.
- [55] NEVES, U. et al. Two-photon absorption spectra of salen dye complexes with azo dyes. *Chemical physics letters*, v. 441, p. 221–225, 2007.
- [56] WANGSNESS, R. *Electromagnetic fields*. Second edition. [S.l.]: Wiley, 1986.

APÊNDICE A – Dedução das equações do HRS

Para efeitos de simplificações dos cálculos, vamos considerar uma molécula com apenas um eixo de simetria. Definindo o sistema cartesiano de coordenadas do laboratório como (x, y, z) e o da molécula como (ζ, η, ξ) , sendo que seu eixo de simetria fique paralelo ao eixo ζ , conforme a figura A.1. Uma forma de relacionar as componentes do sistema de coordenadas do laboratório com as da molécula é através da matriz da transformação, que para este caso são dadas por:

$$M = \begin{bmatrix} \cos\phi\cos\theta & \sin\phi\sin\theta & -\sin\theta \\ -\sin\phi & \cos\phi & 0 \\ \cos\phi\sin\theta & \sin\phi\sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \quad (\text{A.1})$$

a conversão do sistema da molécula para o do laboratório é dada pela transposta da matriz M :

$$M^T = \begin{bmatrix} \cos\phi\cos\theta & -\sin\theta & \cos\phi\sin\theta \\ \sin\phi\cos\theta & \cos\phi & \sin\phi\sin\theta \\ -\sin\theta & 0 & \cos\theta \end{bmatrix} \quad (\text{A.2})$$

Ao incidir sobre esta molécula um campo de frequência ω , polarizado na direção z e propagando-

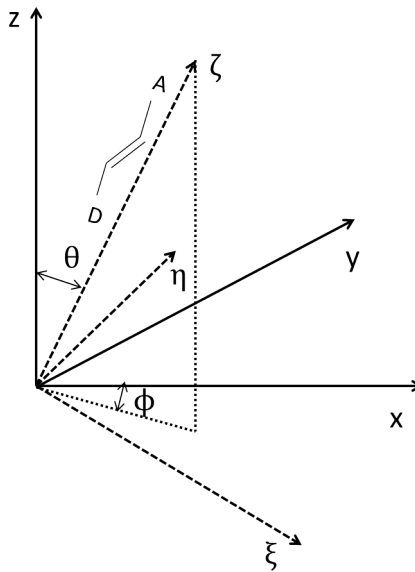


Figura A.1 – Representação de uma molécula com o eixo de anisotropia no sistema de coordenadas molecular e no do laboratório.

se na direção y , teremos um momento de dipolo induzido dado por:

$$\mu = \alpha E_z + \beta E_z^2 \quad (\text{A.3})$$

no qual α é o tensor polarizabilidade e β é o tensor primeira hiperpolarizabilidade. Para simplificar, as expressões futuras, vamos considerar que a molécula possui simetria rotacional e torno do eixo ζ . Com isso, apenas as componentes diagonal da polarizabilidade são diferentes de zero. Também vamos assumir que única componente da primeira hiperpolarizabilidade não nula é β_{333} . As componentes do campo no sistema molecular são dadas por:

$$\begin{bmatrix} E_\zeta \\ E_\eta \\ E_\xi \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\sin\theta E_z \\ 0 \\ \cos\theta E_z \end{bmatrix} \quad (\text{A.4})$$

e dessa forma podemos representar o momento de dipolo induzido no sistema molecular.

$$\begin{bmatrix} \mu_\zeta \\ \mu_\eta \\ \mu_\xi \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\alpha_{11}\sin\theta E_z \\ 0 \\ \alpha_{33}\cos\theta E_z + \beta_{333}\cos^2\theta E_z^2 \end{bmatrix} \quad (\text{A.5})$$

Agora convertendo as componentes do momento de dipolo induzido para o sistema de coordenadas do laboratório temos que:

$$\mu_x = 3\delta\alpha\cos\phi\cos\theta\sin\theta E_z + \beta_{333}\cos\phi\sin\theta\cos^2\theta E_z^2 \quad (\text{A.6})$$

$$\mu_y = 3\delta\alpha\sin\phi\cos\theta\sin\theta E_z + \beta_{333}\sin\phi\sin\theta\cos^2\theta E_z^2 \quad (\text{A.7})$$

$$\mu_z = \alpha_0 E_z + \delta\alpha E_z (2\cos^2\theta - \sin^2\theta) + \beta_{333}\cos^3\theta E_z^2 \quad (\text{A.8})$$

sendo que

$$\alpha_0 = \frac{\alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33}}{3} \quad (\text{A.9})$$

caracteriza os termos relacionados com o espalhamento isotrópico, e que

$$\delta\alpha = \frac{\alpha_{33} - \alpha_{11}}{3} \quad (\text{A.10})$$

está relacionado com os termos do espalhamento anisotrópico. Do eletromagnetismo clássico temos que a intensidade da radiação de dipolo é dada por [56]:

$$I = 32 \frac{\pi^2 \mu^2}{\epsilon_0 c \lambda^4 r^2} \quad (\text{A.11})$$

dessa forma temos que a luz espalhada numa direção i será proporcional a $\langle \mu_i^2 \rangle$, onde $i = x, y, z$. Desta forma o valores esperados em cada direção serão obtidos da seguinte forma:

$$\langle \mu_i^2 \rangle = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \mu_i^2 p(\theta) p(\phi) \sin\theta d\theta d\phi \quad (\text{A.12})$$

onde $p(\theta)$ é a densidade de probabilidade do eixo de simetria da molécula está num ângulo entre θ e $\theta + d\theta$, dado por:

$$p(\theta)d\theta = \frac{1}{2} \sin\theta d\theta, \quad \text{com } 0 \leq \theta \leq \pi, \quad (\text{A.13})$$

e de modo análogo para o ângulo ϕ :

$$p(\phi)d\phi = \frac{1}{2\pi} d\phi, \quad \text{com } 0 \leq \phi \leq 2\pi. \quad (\text{A.14})$$

Resolvendo as integrais para cada $\langle \mu_i^2 \rangle$, temos que:

$$\langle \mu_x^2 \rangle = \langle \mu_y^2 \rangle = \frac{3}{5} \delta \alpha^2 E_z^2 + \frac{1}{35} \beta_{333} E_z^4 \quad (\text{A.15})$$

e

$$\langle \mu_z^2 \rangle = \alpha_0^2 E_z^2 + \frac{4}{5} \delta \alpha^2 E_z^2 + \frac{1}{7} \beta_{333} E_z^4 \quad (\text{A.16})$$

Agora que já obtemos os valores médios para o momento de dipolo induzido nas frequências do fundamental e do segundo harmônico para cada direção, por uma simples substituição podemos determinar as intensidades médias espalhadas na frequência do segundo harmônico:

$$\langle I(2\omega) \rangle_x = \frac{6}{35} \beta_{333}^2 G(r) I_z^2(\omega) \quad (\text{A.17})$$

e

$$\langle I(2\omega) \rangle_x = \frac{2}{35} \beta_{333}^2 G(r) I_z^2(\omega) \quad (\text{A.18})$$

onde

$$G(r) = 32 \frac{\pi^2}{\epsilon_0 c \lambda_\omega^4 r^2} \quad (\text{A.19})$$

sendo que λ_ω é o comprimento de onda da radiação incidente.

Agora vamos estender estes resultados para o caso de um conjunto macroscópico contendo N moléculas distribuídas de forma homogênea e com orientações aleatórias. Ao incidir uma radiação óptica nesse conjunto, haverá um sinal do segundo harmônico sendo emitido numa

dada direção. Esse sinal será a contribuição de cada uma das moléculas com uma diferença de fase devido as posições. Supondo um volume de pequenas dimensões quando comparado ao comprimento de onda da radiação incidente, mais que ainda contém uma grande quantidade de moléculas. Dessa forma as diferenças de fase são muito pequenas e a radiação espalhada se soma coerentemente. Porém, a radiação espalhada pelas moléculas que estão orientadas de $0 \leq \theta \leq \pi/2$, possuem fase oposta as de $\pi/2 \leq \theta \leq \pi$, e dessa forma ocorre uma interferência destrutiva e não é esperado obter sinal. No entanto, se caso ocorra flutuações de orientação, ou seja, num determinado instante, haja mais moléculas orientadas em uma direção, a interferência do sinal não será completamente destrutiva. Desta forma, o espalhamento da radiação na frequência do segundo harmônico por moléculas contidas numa solução é devido a flutuações da orientação [44].

A polarização macroscópica de um conjunto de N moléculas com momentos de dipolo μ_i , contidas num volume V é dada por:

$$P_i = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \mu_i \quad (\text{A.20})$$

onde os μ_i são dados pelo sistema de equações A.6, A.7 e A.8. Considerando apenas os termos responsáveis pelo espalhamento do segundo harmônico, temos que:

$$P_i(2\omega) = B_i E_z^2 \quad (\text{A.21})$$

onde os coeficientes B_i são dados da seguinte forma:

$$B_x = \frac{\beta_{333}}{v} \sum_{i=1}^N \cos^2 \theta_i \sin \theta_i \cos \phi_i \quad (\text{A.22})$$

$$B_y = \frac{\beta_{333}}{v} \sum_{i=1}^N \cos^2 \theta_i \sin \theta_i \sin \phi_i \quad (\text{A.23})$$

$$B_z = \frac{\beta_{333}}{v} \sum_{i=1}^N \cos^3 \theta_i \quad (\text{A.24})$$

para obter a polarização macroscópica média é preciso calcular os valores médios $\langle B_i \rangle$. No entanto todos os $\langle B_i \rangle = 0$, e consequentemente a média da polarização macroscópica será nula [47]. Entretanto, como a intensidade da luz espalhada depende de flutuações orientacionais, logo ela deverá depender da variância da polarização, $\langle P^2(2\omega) \rangle$. Dessa forma calculando os termos $\langle B_i^2 \rangle$ e substituindo em $\langle P^2(2\omega) \rangle$, obtemos que:

$$\langle P_x^2(2\omega) \rangle = \langle P_y^2(2\omega) \rangle = \frac{1}{35V^2} N \beta_{333} E_z^4 \quad (\text{A.25})$$

e

$$\langle P_y^2(2\omega) \rangle = \frac{1}{7V^2} N \beta_{333} E_z^4. \quad (\text{A.26})$$

Comparando estes resultados, com a parte não linear dos obtidos nas equações A.15 e A.16, concluímos que o espalhamento do segundo harmônico causado por flutuações de orientação, em um conjunto de N moléculas distribuídas aleatoriamente num volume V , é igual a soma do espalhamento de N moléculas individuais. Dessa forma, a intensidade de luz espalhada na frequência do segundo harmônico numa dada direção é dada por:

$$I(2\omega) = G \sum_s N_s \beta_s^2 I^2(\omega) \quad (\text{A.27})$$

onde G é um coeficiente que depende de alguns fatores experimentais, como a geometria do espalhamento e as correções do campo local, β é a componente da primeira hiperpolarizabilidade, o índice s corresponde a quantidade de moléculas distintas contidas na solução e $I(\omega)$ é a intensidade da luz incidente. Para o caso de uma solução com dois constituintes, ou seja um soluto (que se deseja medir a primeira hiperpolarizabilidade) e um solvente, o sinal do HRS será dado por:

$$I(2\omega) = G (N_{sol} \beta_{sol}^2 + N_{mol} \beta_{mol}^2) I^2(\omega) \quad (\text{A.28})$$

onde N_{sol} e β_{sol} correspondem ao solvente e N_{mol} e β_{mol} a molécula em estudo.